

REC'D 01 OCT 1999

WIPO PCT

PCT/JP 99/04145

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

EKU

17.09.99

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年 8月 3日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第219184号

出 願 人

Applicant(s):

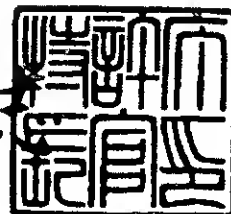
日本電気株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 8月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

山 佐 建 彦



出証番号 出証特平11-3058308

【書類名】 特許願

【整理番号】 34001798

【提出日】 平成10年 8月 3日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 27/04

【発明の名称】 金属酸化物誘電体膜の気相成長方法

【請求項の数】 17

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

【氏名】 辰巳 徹

【特許出願人】

【識別番号】 000004237

【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

【識別番号】 100070219

【弁理士】

【氏名又は名称】 若林 忠

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100100893

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 勝

【選任した代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015129

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710078

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属酸化物誘電体膜の気相成長方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性材料上への有機金属材料ガスを用いた $ABO_3$ で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜の気相成長方法であって、第一の成膜条件で、金属酸化物誘電体の原料となる有機金属材料ガスのすべてを用いて、前記導電性材料上にペロブスカイト型結晶構造の初期核形成を行い、第二の成膜条件で、この初期核上にさらにペロブスカイト型結晶構造の膜成長を行う金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

【請求項2】 導電性材料上への有機金属材料ガスを用いた $ABO_3$ で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜の気相成長方法であって、第一の成膜条件で、金属酸化物誘電体の原料となる有機金属材料ガスのすべてを用いて、前記導電性材料上にペロブスカイト型結晶構造の初期層形成を行い、第二の成膜条件で、この初期層上にさらにペロブスカイト型結晶構造の膜成長を行う金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

【請求項3】 導電性材料上への有機金属材料ガスを用いた $ABO_3$ で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜の気相成長方法であって、第一の成膜条件で、金属酸化物誘電体の原料となる有機金属材料ガスの一部のみを用いて、前記導電性材料上にペロブスカイト型結晶構造の初期核形成を行い、第二の成膜条件で、この初期核上にさらにペロブスカイト型結晶構造の膜成長を行う金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

【請求項4】 前記第二の成膜条件を自己制御性の良い原料ガス供給条件で成膜し、前記第一の成膜条件で、前記A元素の原料を第二の成膜条件のときよりも多量に原料供給することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長法。

【請求項5】 前記B元素としてZrとTiの両方を含む場合に、前記第二の成膜条件と比較して前記第一の成膜条件において、ZrをTiに比べて供給量を減らした条件で成膜することを特徴とする請求項1～4いずれかに記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

【請求項 6】 前記 B 元素として Zr とその他の元素を含む場合に、第一の成膜条件で Zr の原料ガスを供給しない条件で成膜することを特徴とする請求項 3 記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法

【請求項 7】 第一の成膜条件での初期核形成時間を制御することにより、結晶粒径を制御しながら成膜することを特徴とする請求項 1 または 3 記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

【請求項 8】 成膜時の有機金属材料ガスを含む原料ガスの全圧を  $1 \times 10^{-2}$  Torr 以下の圧力に保ち成膜することを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

【請求項 9】 前記成膜時の成膜温度が  $450^{\circ}\text{C}$  以下であることを特徴とする請求項 8 記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

【請求項 10】 前記金属酸化物誘電体膜が、PZT 膜または BST 膜である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

【請求項 11】 前記導電性材料が、少なくとも Pt、Ir、Ru、 $\text{IrO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$ 、TiN、WN いずれかの金属または金属酸化物を含む容量電極であることを特徴とする請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

【請求項 12】 前記導電性材料が、Pt/TiN/Ti の 3 層構造であるであることを特徴とする請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

【請求項 13】 前記導電性材料が、Pt/TiN/Ti/W の 4 層構造であることを特徴とする請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

【請求項 14】 半導体基板上に MOS 型トランジスタを形成する工程と、このトランジスタ上に第一層間絶縁膜を形成する工程と、この第一層間絶縁膜に前記 MOS 型トランジスタの拡散層に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電気的な導通をとる工程と、この金属プラグを有する第一層間絶縁膜全面に、容量下部電極層を形成する工程と、この容量下部電極層全面に有機金属材料ガスを用いて、第一の成膜条件で、ペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化

物誘電体膜の初期核または初期層を形成し、第二の成膜条件で、この初期核または初期層上に、さらにペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜を成膜する工程と、この金属酸化物誘電体膜全面に、容量上部電極層を形成する工程と、前記下部電極層、前記金属酸化物誘電体膜及び前記容量上部電極層を、パターンニングし、三層の積層構造の容量を得る工程とを有する半導体装置の製造方法。

【請求項 15】 半導体基板上にMOS型トランジスタを形成する工程と、このトランジスタ上に第一層間絶縁膜を形成する工程と、この第一層間絶縁膜に前記MOS型トランジスタの拡散層に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電気的な導通をとる工程と、この金属プラグを有する第一層間絶縁膜全面に、容量下部電極層を形成する工程と、前記容量下部電極層をパターンニングし、金属プラグ上に容量下部電極を形成する工程と、このパターンニングした容量下部電極と第一層間絶縁膜上全面に、有機金属材料ガスをを用いて、第一の成膜条件で、ペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜の初期核または初期層を形成し、第二の成膜条件で、この初期核または初期層上に、さらにペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜を成膜する工程と、この金属酸化物誘電体膜全面に、容量上部電極層を形成する工程と、この金属酸化物誘電体膜全面に、容量上部電極層を形成する工程と、この容量上部電極層をパターンニングし、容量下部電極、金属酸化物誘電体膜及び容量上部電極の三層の積層構造の容量を得る工程とを有する半導体装置の製造方法。

【請求項 16】 半導体基板上にMOS型トランジスタを形成する工程と、このトランジスタ上に第一層間絶縁膜を形成する工程と、この第一層間絶縁膜に前記MOS型トランジスタの拡散層に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電気的な導通をとる工程と、この第一層間絶縁膜上に金属プラグと電気的に導通するアルミ配線を形成する工程と、このアルミ配線上に第二層間絶縁膜を形成する工程と、この第二層間絶縁膜に前記アルミ配線に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電気的な導通をとる工程と、この金属プラグを含む第二層間絶縁膜全面に、容量下部電極層を形成する工程と、この容量下部電極層全面に有機金属材料ガスをを用いて、第一の成膜条件で、ペロブスカイト型結晶構造

を有する金属酸化物誘電体膜の初期核または初期層を形成し、第二の成膜条件で、この初期核または初期層上に、さらにペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜を成膜する工程と、この金属酸化物誘電体膜全面に、容量上部電極層を形成する工程と、前記容量下部電極層、前記金属酸化物誘電体膜及び前記容量上部電極層をパターンニングし、三層の積層構造の容量を得る工程とを有する半導体装置の製造方法。

【請求項17】 容量下部電極層を形成する前に最後の形成した金属プラグと電氣的に導通するアルミ配線を形成する工程と、このアルミ配線上に層間絶縁膜を形成する工程と、この層間絶縁膜に前記アルミ配線に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電氣的な導通をとる工程とを少なくとも1回繰り返し、前記容量の下層に形成するアルミ配線を多層化したことを特徴とする請求項16記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は容量素子を有する半導体装置の製造方法に関し、特に有機金属材料ガスを用いた、半導体集積回路のキャパシタもしくはゲートに用いられる高誘電体膜、強誘電体膜の成膜方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、強誘電体容量を利用した強誘電体メモリーや、高誘電体容量を利用したダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー(DRAM)等が活発に研究開発されている。これらの強誘電体メモリー及びDRAMは選択トランジスタを備えており、該選択トランジスタの一方の拡散層に接続された容量をメモリセルとして情報を蓄えている。強誘電体容量は容量絶縁膜として $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (以下「PZT」と呼ぶ)等の強誘電体膜を用いており、強誘電体を分極させることにより不揮発性の情報を蓄えることができる。一方、高誘電体容量は、容量絶縁膜として $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ (以下「BST」と呼ぶ)等の高誘電体薄膜を用いているため、容量のキャパシタンスを高めることができ、素子を微細化することが可能になる。

## 【0003】

半導体素子にこの様なセラミック材料を使用する上で、下部電極となる導電膜上に、この様なセラミック材料を結晶性良く薄膜で堆積することが極めて重要である。薄膜の堆積方法として従来ゾルゲル法、スパッタ法、CVD法が報告されている。

## 【0004】

ゾルゲル法は、有機溶剤に溶かした有機金属材料をスピンコート法によって、下部電極を形成したウエハー上に塗布し、酸素中アニールによって結晶化させる方法である。この方法では、固相内で結晶化が起こるために、結晶化に必要な温度は非常に高く、金属酸化物誘電体膜がPZTの場合、十分な強誘電体特性を示す結晶化温度は600℃であり、BSTの場合、十分な高誘電体特性を示す結晶化温度は650℃である。このときの結晶の配向性も不揃いであるといった欠点を有する。さらに、ゾルゲル法は大口径ウエハーに対応するのが難しく、また、段差被覆性が悪く、デバイスの高集積化には向かない。

## 【0005】

次にスパッタ法は、ターゲットとして、成膜するセラミックスの焼結体を用い、 $\text{Ar}+\text{O}_2$ プラズマを用いた反応性スパッタによって、電極を形成したウエハー上に成膜し、その後、酸素中アニールによって結晶化を行う方法である。ターゲットを大口径化することによって均一性が得られ、プラズマ投入パワーを上げることによって十分な成膜速度が得られる。しかし、スパッタ法においても、結晶化に高温を要するといった欠点を有し、金属酸化物誘電体膜がPZTの場合、十分な強誘電体特性を示す結晶化温度は600℃であり、BSTの場合、十分な高誘電体特性を示す結晶化温度は650℃である。さらに、スパッタ法では組成が、ターゲットの組成によってほとんど決まってしまうために、組成を変化させるにはターゲットの交換が必要であり、工程的に不利である。

## 【0006】

次にCVD法は、原料をガスの状態で真空容器に輸送し、成膜するものである。CVD法は、大口径ウエハーにおける均一性及び表面段差に対する被覆性に優れ、ULSIに应用する場合の生産化技術として有望であると考えられる。セラミックスの



構成元素である金属はBa、Sr、Bi、Pb、Ti、Zr、Ta、Laなどで、適当な水素化物、塩化物が少なく、気相成長法には有機金属が用いられる。しかし、これらの有機金属は蒸気圧が低く、室温では固体もしくは液体のものが多く、キャリアガスを使った輸送方法が用いられている。

## 【0007】

図2は、キャリアガスを用いた場合の反応ガス供給方法を示した模式図である。恒温槽201、ボトル202、ボトル内に用意された有機金属材料203、Ar、N<sub>2</sub>等の不活性なキャリアガスの供給パイプ204、キャリアガスのマスフローコントローラ210、キャリアガスによって輸送される有機金属材料ガスの供給パイプ205、加熱機構206を備えた成長室207、ガスの排気口209等からこの装置は構成される。

## 【0008】

ボトル内に用意された有機金属材料203は、例えばストロンチウムビスジピバロイルメタナートSr(DPM)<sub>2</sub>やバリウムビスジピバロイルメタナートBa(DPM)<sub>2</sub>や鉛ビスジピバロイルメタナートPb(DPM)<sub>2</sub>あり、常温では固体もしくは液体状態を保持している。この装置を用いたCVD法では、これらの有機金属材料を、ボトル202の中で昇華させて、供給パイプ204より供給されたキャリアガスに同伴させて、成長室207に供給することで、加熱されたウエハー208上に成膜する。このときの成膜中の圧力は大気圧もしくは数Torr程度の減圧である。

## 【0009】

しかしながら、このような方法をとる場合、キャリアガス中の有機金属材料ガス流量を定量化し、かつ正確に流量を制御することが困難であるといった欠点がある。すなわち、キャリアガス中には、恒温槽202の温度で決定される飽和蒸気圧以上の有機金属原料ガスが含まれ、この流量はキャリアガス流量だけでなく、原料固体の表面積、恒温槽の温度等に依存するためである。また、ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス32巻4175ページ(Jpn. J. Appl. Phys. Vol.32(1993)P.4175)に掲載の、この成膜方法を用いたPTO(チタン酸鉛:PbTiO<sub>3</sub>)の成膜についての記述によれば、PTOの成膜温度は570℃とやはり非常に高温であり、また、配向性も揃っていないといった欠点を有する。

## 【0010】

これまでの強誘電体メモリ及びDRAMの形成においては、上記のような成膜方法が用いられているが、酸素雰囲気中で600℃程度以上の高温加熱が不可欠であり、また配向性の制御を行うことも困難であった。

#### 【0011】

さらに、半導体装置の構造的な側面について説明すると、強誘電体容量及び高誘電体容量を機能させるためには、選択トランジスタの拡散層に容量のどちらか一方の電極を電氣的に接続する必要がある。従来より、DRAMにおいては、選択トランジスタの一方の拡散層に接続されたポリシリコンを容量の一方の電極とし、該ポリシリコンの表面に容量の絶縁膜として $\text{SiO}_2$ 膜や $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜等を形成し、容量とする構造が一般的である。しかしながら、セラミック薄膜は酸化物であるため、ポリシリコンの表面に直接形成しようとするるとポリシリコンが酸化されるため、良好な薄膜を形成することができない。そのため、1995シンポジウム・オン・ブイエルएसアイ・ダイジェスト・オブ・テクニカル・ペーパーズ(1995 Symposium on VLSI Technology Digest of technical Papers)pp.123ではAl等からなるメタルの局所配線により、容量上部電極と拡散層とを接続するセル構造が述べられている。また、インターナショナル・エレクトロン・デバイス・ミーティング・テクニカルダイジェスト(International electron devices meeting technical digest)1994, p.843には、ポリシリコン上にTiNバリアメタルを用いてPZT容量を形成する技術が述べられている。DRAMについては、例えば、インターナショナル・エレクトロン・デバイス・ミーティング・テクニカルダイジェスト(International electron devices meeting technical digest)1994, p.831には、ポリシリコンプラグ上に形成された $\text{RuO}_2/\text{TiN}$ 下部電極上にSTO(チタン酸ストロンチウム： $\text{SrTiO}_3$ )薄膜を成膜し、容量を形成する技術が述べられている。

#### 【0012】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記のような成膜方法には以下の問題点がある。第一の問題点は、金属酸化物誘電体膜の結晶化温度が600℃以上と高くインターナショナル・エレクトロン・デバイス・ミーティング・テクニカルダイジェスト(Internation

al electron devices meeting technical digest)1994, p.843に示されているようにTiNをバリアメタルとして用いたとしても、TiNの酸化は避けられず、コンタクト抵抗が増えるという点である。さらにプラグの材質を、ポリシリコンに変えてWやAlといった金属にすることも困難である。Wは酸化しやすく、Alは融点を超えるからである。それぞれの金属の実質的な上限温度は、TiNについては約500℃、W、Alは約450℃である。

### 【0013】

ジャパン・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス32巻4057ページ(Jpn .J.Appl.Phys. Vol.32(1993)P.4057)では、スパッタ法においてターゲットを多元にして、それぞれの構成金属酸化物を用い、同時スパッタすることによって組成を制御し、あらかじめ、Pt電極上に、 $\text{PbLaTiO}_3$  (PLT)バッファ層を5nm形成し、その後、PZTをスパッタすることによって、PZTの結晶化温度を415℃と下げる方法が開示されている。しかしながら、スパッタ法では段差被覆性が悪く、スタック型もしくはトレンチ型容量の側壁部に成膜することが難しいという問題があり、半導体集積回路の容量製造技術に対しては解決策となり得ない。さらに、PLTは常誘電性で、しかも誘電率がPZTに比較して低いため、デバイス駆動時、電圧がPLT層にかかり、低電圧において強誘電性特性を得にくいという問題がある。

### 【0014】

第二の問題点は、薄膜化したとき誘電体膜の特性が劣化する点である。高速化、微細化を行うためには電源電圧の減少が必須であり、容量絶縁膜に必要な電界を与えるために、セラミックス容量絶縁膜の薄膜化が必要である。図3はPt上にゾルゲル法を用いてPZT膜を成膜したときの膜厚と自発分極 $2P_r$ を示したものである。膜厚が200nm以下になると急激に自発分極値が減少していることが分かる。同様な現象は高誘電体膜であるBSTにおいても観察されている。CVDによって $\text{RuO}_2$ 上に形成したBST膜の誘電率は50nmから急激に減少するという問題がある。これは、下部電極界面近傍の結晶性が悪いことに起因する。以上の問題より、従来の成膜方法では、容量絶縁膜の薄膜化をはかり、電源電圧を下げることは難しい

第三の問題点は、膜の配向性をコントロールできないという点である。配向性を揃えることには次の利点がある。第一は多結晶の粒界が連続となり、リーク電

流が下がることである。第二は分極方向を電界方向に揃えることによって誘電率の増加、自発分極の増加を測ることができることである。

#### 【0015】

ジャパン・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス32巻4057ページ(Jpn.J.Appl.Phys. Vol.32(1993)P.4057)には、スパッタ法においてMgO(100)もしくはPt(100)/MgO(100)単結晶基板上では、PZTはエピタキシャル成長し、強く(001)配向することが述べられている。しかしながら、Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>のように(111)に配向した多結晶状のPt上に成膜すると配向性がそろわないことも述べられており、半導体集積回路の容量電極が多結晶であることを考えると、この方法もまた、解決策とはなり得ない。

第四の問題点は、強誘電体膜における反転疲労の問題である。これは、強誘電体膜に正弦波もしくは矩形波状の電圧をかけて、自発分極の反転を繰り返すと、反転、非反転間の電荷量が減少するという現象である。この現象は、強誘電体容量の書き込み可能回数を決定し、強誘電体を用いた不揮発性メモリーを製造した場合の寿命を決める重要な問題である。しかしながら、ジャパン・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス68巻1431ページ(Jpn.J.Appl.Phys. Vol.68(1996)P.1431)に示されているように、電極にPtを用いた場合10<sup>6</sup>回程度の反転で疲労が起こることが知られている。ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー(DRAM)のようなメインメモリーには10<sup>11</sup>回以上の書き込み寿命が必要とされ、強誘電体を用いた不揮発性メモリーはそれに達していないという問題があった。

第五の問題点は、多結晶PZTの粒径を制御できないという点である。高集積化が進んで行くと、容量部分の面積も減少し、それにともなって、セラミック絶縁膜の粒径を最適化することも重要である。従来例において、それぞれの成膜方法によって粒径の変化はあるものの、同一成膜方法での有効な粒径制御の方法は報告されていない。

#### 【0016】

以上のような問題点より、プラグ上へのセラミック薄膜容量の形成もしくは多層メタル配線構造上へのセラミック薄膜容量が未だ実現されず、従って、従来のDRAMやフラッシュメモリーのように、セル面積を容易に縮小できないため、集積

度は低いままにとどまっておりました、その寿命も短かった。

【0017】

本発明は、上記のような従来のセラミック容量絶縁膜形成方法における問題点に鑑みてなされたものであり、配向性、結晶性ともに優れた薄膜を低温で形成することによって容易にプラグ上にセラミック容量絶縁膜が形成でき、また、反転疲労を減少することによって、セラミック容量絶縁膜を用いた電子デバイスの微細化、集積化、長寿命化を飛躍的に高め、多層メタル配線を可能にするセラミック薄膜の成膜方法を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】

本発明は、導電性材料上への有機金属材料ガスを用いた $ABO_3$ で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜の気相成長方法であって、第一の成膜条件で、金属酸化物誘電体の原料となる有機金属材料ガスのすべてを用いて、前記導電性材料上にペロブスカイト型結晶構造の初期核形成を行い、第二の成膜条件で、この初期核上にさらにペロブスカイト型結晶構造の膜成長を行う金属酸化物誘電体膜の気相成長方法に関する。

【0019】

さらに本発明は、導電性材料上への有機金属材料ガスを用いた $ABO_3$ で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜の気相成長方法であって、第一の成膜条件で、金属酸化物誘電体の原料となる有機金属材料ガスのすべてを用いて、前記導電性材料上にペロブスカイト型結晶構造の初期層形成を行い、第二の成膜条件で、この初期層上にさらにペロブスカイト型結晶構造の膜成長を行う金属酸化物誘電体膜の気相成長方法に関する。

【0020】

さらに本発明は、導電性材料上への有機金属材料ガスを用いた $ABO_3$ で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜の気相成長方法であって、第一の成膜条件で、金属酸化物誘電体の原料となる有機金属材料ガスの一部のみを用いて、前記導電性材料上にペロブスカイト型結晶構造の初期核形成を行い、第二の成膜条件で、この初期核上にさらにペロブスカイト型結晶構造の膜

成長を行う金属酸化物誘電体膜の気相成長方法に関する。

【0021】

第一の成膜条件と第二の成膜条件における原料ガスの供給量については、第二の成膜条件を自己制御性の良い原料ガス供給条件で成膜し、第一の成膜条件で、 $ABO_3$ で表されるペロブスカイト型結晶構造中のA元素の原料を第二の成膜条件のときよりも多量に原料供給することが好ましい。

【0022】

また、 $ABO_3$ で表されるペロブスカイト型結晶構造中のB元素として、ZrとTiの両方を含む場合に、第二の成膜条件と比較して第一の成膜条件では、B元素中のZrの供給量を相対的に減らして成膜することが好ましい。

【0023】

また、本発明の一実施態様として、 $ABO_3$ で表されるペロブスカイト型結晶構造中のB元素としてZrとその他の元素を含む場合、第一の成膜条件でZrの原料ガスを供給しない条件で成膜することを特徴とする。

【0024】

また、本発明の一実施態様として、第一の成膜条件での初期核形成時間を制御することにより、結晶粒径を制御しながら成膜することを特徴とする。

【0025】

また、本発明においては、成膜時の有機金属材料ガスを含む原料ガスの全圧を $1 \times 10^{-2}$ Torr以下の圧力に保ち成膜することが好ましい。この全圧の下限については特に規定しないが、実用上の成膜速度を得るためには、 $1 \times 10^{-4}$ Torr以上であることが好ましい。

【0026】

また、本発明においては、成膜時の成膜温度は、 $450^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましい。

【0027】

さらに、本発明の一実施態様においては、属酸化物誘電体膜が、PZT膜またはBST膜であることを特徴とする。

【0028】

さらに、本発明の一実施態様としては、導電性材料が、少なくともPt、Ir、Ru、IrO<sub>2</sub>、RuO<sub>2</sub>、TiN、WNいずれかの金属または金属酸化物を含む容量電極であることを特徴とする。

## 【0029】

さらに本発明は、半導体基板上にMOS型トランジスタを形成する工程と、このトランジスタ上に第一層間絶縁膜を形成する工程と、この第一層間絶縁膜に前記MOS型トランジスタの拡散層に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電氣的な導通をとる工程と、この金属プラグを有する第一層間絶縁膜全面に、容量下部電極層を形成する工程と、この容量下部電極層全面に有機金属材料ガスを用いて、第一の成膜条件で、ペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜の初期核または初期層を形成し、第二の成膜条件で、この初期核または初期層上に、さらにペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜を成膜する工程と、この金属酸化物誘電体膜全面に、容量上部電極層を形成する工程と、前記下部電極層、前記金属酸化物誘電体膜及び前記容量上部電極層を、パターンニングし、三層の積層構造の容量を得る工程とを有する半導体装置の製造方法に関する。

## 【0030】

さらに本発明は、半導体基板上にMOS型トランジスタを形成する工程と、このトランジスタ上に第一層間絶縁膜を形成する工程と、この第一層間絶縁膜に前記MOS型トランジスタの拡散層に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電氣的な導通をとる工程と、この金属プラグを有する第一層間絶縁膜全面に、容量下部電極層を形成する工程と、前記容量下部電極層をパターンニングし、金属プラグ上に容量下部電極を形成する工程と、このパターンニングした容量下部電極と第一層間絶縁膜上全面に、有機金属材料ガスを用いて、第一の成膜条件で、ペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜の初期核または初期層を形成し、第二の成膜条件で、この初期核または初期層上に、さらにペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜を成膜する工程と、この金属酸化物誘電体膜全面に、容量上部電極層を形成する工程と、この金属酸化物誘電体膜全面に、容量上部電極層を形成する工程と、この容量上部電極層をパターンニングし、

容量下部電極、金属酸化物誘電体膜及び容量上部電極の三層の積層構造の容量を得る工程とを有する半導体装置の製造方法に関する。

#### 【0031】

さらに本発明は、半導体基板上にMOS型トランジスタを形成する工程と、このトランジスタ上に第一層間絶縁膜を形成する工程と、この第一層間絶縁膜に前記MOS型トランジスタの拡散層に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電気的な導通をとる工程と、この第一層間絶縁膜上に金属プラグと電気的に導通するアルミ配線を形成する工程と、このアルミ配線上に第二層間絶縁膜を形成する工程と、この第二層間絶縁膜に前記アルミ配線に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電気的な導通をとる工程と、この金属プラグを含む第二層間絶縁膜全面に、容量下部電極層を形成する工程と、この容量下部電極層全面に有機金属材料ガスを用いて、第一の成膜条件で、ペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜の初期核または初期層を形成し、第二の成膜条件で、この初期核または初期層上に、さらにペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜を成膜する工程と、この金属酸化物誘電体膜全面に、容量上部電極層を形成する工程と、前記容量下部電極層、前記金属酸化物誘電体膜及び前記容量上部電極層をパターンニングし、三層の積層構造の容量を得る工程とを有する半導体装置の製造方法に関する。

#### 【0032】

上記のアルミ配線は、多層化されていても良い。

#### 【0033】

本発明による気相成長方法は、従来のような導電性材料上に同一の条件で成膜を行う成長方法に対して、電極上にペロブスカイト型結晶構造の初期核形成もしくは初期層形成を行う第一の成膜条件と、その後、形成された初期核上にペロブスカイト型結晶構造の膜成長を行う第二の成膜条件とで成膜条件を変え、それぞれ最適な条件を選んで成膜することを特徴とする。このような条件下で成膜することにより、配向性、結晶性、反転疲労ともに優れた薄膜を形成することが可能となる。

#### 【0034】



一般にペロブスカイト型結晶構造は、 $ABO_3$ で表されA元素はAサイトに入り、B元素はBサイトに入る。ここで、前記一般式中のA元素およびB元素としては複数の金属元素を含む場合もある。このようなペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜を導電性材料上に気相成長を行う場合、金属酸化物誘電体膜を構成する元素の原料ガス種を全部用いて、第一の成膜条件で成膜する場合は、第一の成膜条件で初期核または膜厚方向に数分子程度結晶化した初期層のいずれかのペロブスカイト型結晶を形成した後に、自己制御性をもった原料ガス供給条件である第二の成膜条件で、さらに該初期核または該初期層の上に結晶を成長させることによって、導電性材料との界面より、配向性の揃ったペロブスカイト型結晶構造の成膜が可能となる。

#### 【0035】

ここで自己制御性のある成膜条件とは、組成が自発的に化学量論比に合い、配向の揃ったペロブスカイト型結晶構造が発生する原料ガス供給条件がある。例えば、PZTを成膜する場合の自己制御性をもった成膜条件について図18の図を用いて説明する。この図には、はじめに $Pb(DPM)_2$ 流量0.2SCCM、 $Zr(OtBu)_4$ 流量0.05SCCM、 $Ti(OiPr)_4$ 流量0.25SCCM、 $NO_2$ 流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、 $Zr(OtBu)_4$ 流量0.225SCCM、 $Ti(OiPr)_4$ 流量0.2SCCM、 $NO_2$ 流量3.0SCCMを一定にして、Pb原料流量を変化させたときの膜中の(Ti+Zr)/Pb組成比の変化が示されている。この時の成長中の真空容器内のガスの全圧は、 $5 \times 10^{-3}$ Torrとした。基板としてはシリコン酸化膜を500nm形成したシリコンウエハー上に、スパッタ法によりPt膜を200nm形成したものをを用いた。成膜時間は600秒間とし、この時の成長膜厚は約100nmであった。組成比は蛍光X線による組成分析より求めた。組成比はPb流量が0.15SCCMのときに化学量論比に達するが、その後、Pb流量を0.25SCCMまで増加させても化学量論比を保っており、配向性の揃ったペロブスカイト構造の結晶ができていくことがわかる。このように一定の成膜条件内でA、BサイトすなわちPbとZr、Tiの組成を化学量論比に合わせる自己制御的な成膜が可能であることがわかる。これは、次のような原理に基づく、Pb有機金属材料ガスは、PZT表面で分解し、酸化されて $PbO$ となる。PZT上の $PbO$ の付着係数は低く、Pb有機金属材料ガスをPZT表面に流すだけでは成膜は起こらない。ここに、Ti及びZrを供給すると、

表面上のPbOは気相中に脱離する前に表面上でTiもしくはZrと結合し、表面上に固定される。従って、ある程度過剰にPb原料を送ってもTi、Zrと結合できないPbは気相中に脱離するので、化学量論比が一致する自己制御領域があるのである。

PtやIrといった電極上にPZT、BST等のペロブスカイト金属酸化物誘電体薄膜を成膜する上で最も重要であるのは、PtやIrといった結晶構造が異なる基板上にペロブスカイトの結晶核を発生させることである。電極上へのペロブスカイト金属酸化物誘電体薄膜は、はじめに電極上で原料ガスの分解が起こり、構成元素の前駆体が吸着し、これが合体して結晶核を形成し、この結晶核が成長し、合体層状化するという成長様式を取る。特に、結晶核が成長する時、構成元素の前駆体の電極表面上での濃度は、下地電極上での原料の分解効率及び付着係数、さらには、電極中へのこれらの拡散によって決まり、この表面濃度を成膜しようとしている物質の化学量論比に合わせなければ、ペロブスカイトの結晶核発生を起こすことができない。下地電極上での原料ガスの分解効率、及び付着係数はPZT結晶状とは異なり、たとえ、厚膜形成後の膜の組成を化学量論比に合わせるように成膜条件を決定したとしても、結晶成長で最も重要である下地電極上での結晶発生時に化学量論比が合わないために結晶化しないのである。

#### 【0036】

さらに本発明者は、Aサイトに入るA元素は、電極を構成する導電性材料と合金化しやすく、電極中に拡散しやすいことを見い出した。したがって、拡散により界面付近でA元素が欠乏する減少を防ぐために、第一の成膜条件については、A元素を多めに供給する必要があるのである。このときのA元素の増加量は、自己制御性のあるガス供給条件で成膜する第二の成膜条件を基準として、第一の成膜条件では、B元素に対するA元素の供給量を、10倍程度までは、増加させることができる。このとき、A元素またはB元素がいくつかの元素で構成される多元系の場合は、それらの供給量の総和により決められる。例えば、PZTを成膜する場合、本発明者は、図4に示すように電極上でPZTの核発生を起こすときの第一成膜条件を、その後PZT結晶核上にPZTを自己制御的に成膜するときの第二の成膜条件よりも、Pb原料の供給量が多くなるように最適化することによって、構成元素の前駆体701の表面の濃度を成膜しようとしている物質の化学量論比に合わせ

、電極上で結晶核702を発生させ、この結晶核上に良好な結晶を成長する。

【0037】

すなわち、構成元素の中でA元素であるPbが最も下地電極と反応しやすく電極から喪失しやすい。Pbと下地電極との反応は、成膜温度、及び電極材料で決まり、成膜温度を高くするほど、電極との反応が大きくなるために、PZTの核発生を起こすときの成膜条件におけるPbの供給量を多くする必要がある。また、Ptは、IrやRuと比較して、Pbとの反応性が大きいために、おり多くのPb原料を供給する必要がある。BSTの場合もPbほど顕著ではないが、同様に、Ba原料を多く供給する必要がある。

【0038】

本発明者は、特にB元素として、ZrとTiと両方の元素を用いる場合、Zr原料をTi原料に比べて少なくする方が結晶性のよいPZT結晶核を形成できることを見出した。これは、電極上におけるZr原料の分解効率がTi原料に比べて大きいからである。

【0039】

以上は、 $ABO_3$ で表されるペロブスカイト金属酸化物材料の場合の説明であるが、その他の構造を有する材料においても、同様の方法を適用することは可能である。すなわち、電極材料との合金化、あるいは拡散を最も起こしやすい元素を成長初期の多く供給することは、全ての複合金属酸化物の成膜に対して有効である。

【0040】

さらに本発明者は $ABO_3$ で表されるペロブスカイト型結晶構造初期核発生を行うとき、特にA元素またはB元素の原料ガスの一部を用いて初期核形成を行って、さらに第二の成膜条件でその初期核上に成膜することができる。これは、初期核形成時には、より単純な組成を持つ物質の方が、ペロブスカイトの核発生を起こすための成膜条件を制御しやすいからである。

【0041】

本発明者は、PZTを成膜する場合、PTO、BSTの場合は、BTOもしくはSTOのように単純な組成を持つ2元素の物質の方が、ペロブスカイトの核発生を起こすため

の成膜条件を制御しやすいことを見出した。これは、組成比の制御が特に2元だけで済むためである。しかし、このような核形成を行う上で重要な点は、図4に示すように、形成された核が、連続膜になる前にPZTまたはBSTの自己制御領域における第二の成膜条件に変えて成膜を行うことである。この理由は、連続膜になってしまうと、組成の異なる、誘電率の異なる絶縁膜が電極との界面に形成され膜中での電界の偏り、誘電率の低下を招くためである。電極上で一旦ペロブスカイト型の結晶核702ができてしまえば、構成元素の前駆体701は、自己制御的にこの結晶核を中心に、結晶成長するために、結晶核上にPZTを自己制御的に成膜するときの第二の成膜条件を変えることによって良好な結晶を得ることができる。また、本発明者は、第一の成膜条件での初期核形成時間を制御することにより、初期核上に成長する金属酸化物膜の結晶粒径（グレインサイズ）を制御できることを見出したが、このような結晶粒径の制御を行うためには、第一の成膜条件で初期核形成まででとどめておく必要がある。

#### 【0042】

ここで、有機金属材料ガスとは、所望の強誘電体膜または、高誘電体膜を容量電極上に形成する際に必要な有機金属の原料ガスであり、例えばPZT膜であれば、鉛ビスジピバロイルメタナート( $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ )、テトラターシャリーブトキシジルコン( $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ )、テトライソプロポキシチタン( $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ )等のガスが一例として挙げられる。例えば、BST膜であれば、バリウムビスジピバロイルメタナート( $\text{Ba}(\text{DPM})_2$ )、ストロンチウムビスジピバロイルメタナート( $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ )、テトライソプロポキシチタン( $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ )等のガスが挙げられる。有機金属材料ガスの他に、酸化ガスを使用することが好ましい。これは、有機金属材料ガスが、導電性材料上で合金化しないように表面上で十分酸化させ、酸素欠損を起こさせないためである。この酸化性ガスについては、例えば、二酸化窒素、オゾン、酸素、酸素イオン、酸素ラジカルを用いることができ、特に酸化力の強い二酸化窒素が好ましい。

#### 【0043】

発明者は、容量電極上への有機金属材料ガスを用いて金属酸化物誘電体膜を形成する際に、成膜時の全圧を $1 \times 10^{-2}$  Torr以下にすることにより、低温での成膜

が可能であること、さらに高度に配向した膜の成膜が可能であることを見出した。

#### 【0044】

すなわち上記圧力範囲では、450℃以下であっても、ほぼ100%のPZTが、PZT(100)の方位に配向していることを見出した。この温度は、従来方法の成膜温度と比べて、150℃程度以上の低い成膜温度である。したがって、例えば、コンタクトプラグ中に形成されたWやTiN等の酸化や、基板上に形成されたAl配線の融解をおこすことなく膜形成することが可能である。したがって、本願発明の気相成長方法による、TiN、W層やAl配線の形成された半導体基板上にも配向性の揃った金属酸化物誘電体膜を形成することが可能となる。

#### 【0045】

温度を高温に上げなくても配向の揃った結晶が生成する理由として、本願発明者は、以下のように推定している。本願発明者は、配向性の揃った結晶が生成するか否かは、有機金属材料ガスと酸化ガスとの分子の衝突頻度に依存すると考える。すなわち、真空容器内の全圧が $1 \times 10^{-2}$ Torr以上になると、有機金属材料ガスの分子と酸化ガスの分子が、基板に到達する前に多数回の衝突を繰り返してしまい、組成の制御されていない微結晶が生成してしまい、この微結晶が結晶構造を崩す原因となり、 $1 \times 10^{-2}$ Torr以下の圧力範囲であれば、この微結晶の生成を実質的に抑えることができ、低温でも結晶構造は揃いやすいと考えている。

#### 【0046】

しかしながら、実用的な成膜速度を得るためには、 $1 \times 10^{-4}$ Torrより高い圧力で成膜することが好ましく、さらには、 $1 \times 10^{-3}$ Torrから $1 \times 10^{-2}$ Torrの圧力範囲で成膜することが最も好ましい。

#### 【0047】

本願発明では、導電性材料上への強誘電体膜または高誘電体膜を目的としており、こういった金属酸化物誘電体膜として、例えば、PZT膜またはBST膜等を挙げることができる。

#### 【0048】

導電性材料としては、化学的に安定なPt、Ir、Ru、TiN、WN等の金

属、 $\text{IrO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$ 等の金属酸化物を好適に用いる。この導電性材料は、通常の半導体装置においては、容量電極として用いられるものである。この導電性材料のPtの下地が、Tiの上にTiN積層したPt/TiN/Ti構造の場合、TiNがTiの拡散を抑えるバリアとして働く。さらに、この構造このTiNが高度に(111)に配向した結晶構造をとるため、Ptも(111)に配向するが、従来の成膜方法とは異なり、本願発明の気相成長方法を用いた場合、金属酸化物誘電体膜も配向しやすく、さらに結晶性も良いといった利点がある。コンタクトプラグ内にはWも通常用いられており、さきの構造のさらに下層にW層を設けたPt/TiN/Ti/W構造も本願発明の導電性材料として好適に用いることができる。

## 【0049】

## 【発明の実施の形態】

以下、図を示しながら本発明にかかる実施形態について説明する。

## 【0050】

本願発明で用いる薄膜気相成長装置の一例について概略図を図5に示す。本装置は交換室101、真空容器102、原料供給系103よりなり、交換室には複数枚の8インチウエハーが収納できる。真空容器と交換室の間には2重のゲートバルブ104を設け、ゲートバルブ間はポンプによって排気されている。また、真空容器と交換室間のウエハー移動のためにウエハー搬送機構105が設けられている。このような構成を取ることで、真空容器を大気に曝すことなくウエハーの交換、移動が可能である。また、ゲートバルブを2重に入れることによりバルブシール面への原料の付着を抑え、ウエハー交換のために交換室を大気リークした際の真空容器への大気の漏れ込みを抑えるという効果が得られる。交換室は真空容器とは独立のターボポンプ106によって $10^{-7}$ Torrまで排気される。

## 【0051】

図1には真空容器の断面の一部を示す概略図が示されている。真空容器はアルミニウムによって形成され416に示したヒータによって所定の温度に加熱できるようにになっている。真空容器を熱伝導の良いアルミニウムによって形成することにより、真空容器内壁を均一に加熱することができるという効果が得られる。石英製のサセプター403上にデバイスが形成される面を上向きにしてウエハー417が

設置される。石英製サセプター403には、直径5mmの穴401が3点开いており、これを通して、石英製ピン402が上下しウエハーを搬送機からサセプター403に寄せ替える。ウエハーが石英製サセプター上にのった後は、これらのピン用の穴はウエハー自身によって塞がれる。石英製サセプターはアルミ製真空容器壁から突きだしている突起上に端が重なるように置かれており、石英製サセプター上にウエハーが設置された状態で、ウエハー下部のヒーター室405と上部の成長ガスの導入される真空容器406は分離される。

#### 【0052】

真空容器406の内壁は、有機金属材料ガスが十分な蒸気圧を持つ温度以上でかつ有機金属材料ガスの分解温度以下の温度に設定することが好ましい。すなわち、有機金属材料ガスは数種の原料を含むため、有機金属材料ガスの一部または全部が液化または固化したり、また有機金属材料ガスが分解することにより、ウエハーに作用する有機金属材料ガスの組成比のバランスが崩れるため、有機金属材料ガスが内壁上で凝縮しない十分な脱離速度を持つ温度以上で、かつ分解する温度以下に制御することが好ましい。

#### 【0053】

真空容器406とヒーター室405は別のターボモレキュラーポンプ407、408によって排気されており、このような構造をとることにより、ヒーター室への有機金属材料ガス及び酸化ガスの回り込みを抑えることができ、特に酸化ガスを用いた成長方法では、ウエハーを加熱するためにヒーター室内に設けられている加熱機構409の酸化を抑制でき、加熱機構409の寿命を著しく延ばすことができるという効果が得られる。また、加熱機構面に原料ガスが付着することによるショート、基板温度の不均一化等も防ぐことができるという効果が得られる。成膜中のヒーター室の圧力は、真空容器が $1 \times 10^{-3}$  Torrであるとき $1 \times 10^{-6}$  Torrであり約3桁の差圧を得ることができた。

#### 【0054】

また、ウエハーを加熱するためにヒーターの温度を上げると石英製サセプター温度も上がり、有機金属材料ガスが付着するが、石英表面にPTO（チタン酸鉛： $\text{PbTiO}_3$ ）、STO（チタン酸ストロンチウム： $\text{SrTiO}_3$ ）、BTO（チタン酸バリウム： $\text{BaTiO}_3$ ）

$\text{O}_3$ )、PLZT ((Pb,La)(Zr,Ti) $\text{O}_3$ )、PNbZT ((Pb,Nb)(Zr,Ti) $\text{O}_3$ )、SBT( $\text{SrBi}_2\text{TaO}_9$ )等の金属酸化物をコーティングすると、有機金属材料ガス付着物のはがれを抑えることができ、その結果パーティクル等の汚染を防ぐことができるという効果が得られる。

#### 【0055】

真空容器の排気口にはメイン排気ライン410とサブ排気ライン411の2つを設け、メイン排気ラインはメインゲートバルブ412を介してターボポンプ407につながっている。サブ排気ライン411はバルブ413を介し、その後、水冷トラップ414を通してターボポンプ407につながっている。成膜中はメインゲートバルブ412を閉じ、バルブ413を開けて、サブ排気ライン411を通して排気する。このような構成をとることによって、ターボポンプ407中での有機金属材料ガスの固化、液化を妨げ、ターボポンプ407の寿命を延ばすことができるという効果が得られる。また、サブ排気ライン411と、水冷トラップ414の間にコンダクタンスを調節できるバルブ415を導入し、このコンダクタンスを調節することによって、真空容器内の原料ガスの全圧を変化させても良い。原料ガスを流さないときは、メインゲートバルブ412も開けることによって排気速度を高め、より高真空を維持できるという効果が得られる。また、これを使って、真空容器内の有機金属材料ガス分圧を急激に下げることができるという効果も得られる。メインゲートバルブ412、バルブ413はアルミ真空容器406内に埋め込んであり、均一に加熱できるようになっている。本装置においては、排気用のポンプには、ターボモレキュラーポンプを用いたが、メカニカルブースターポンプ、ドライポンプ、ロータリーポンプ等でも良く、真空容器内圧が $1 \times 10^{-2}$  Torr以下になるように、ポンプの排気能力及びバルブ、水冷トラップのコンダクタンスを設計することが必要である。

#### 【0056】

図6には原料供給系の一部の概略図を示す。有機金属材料ガスは室温では固体または液体であり、シリンダー501内に保存される。シリンダー501上にはバルブ502があり、バルブ502と供給系間のフランジ503より切り離し原料を交換することができる。有機金属材料ガスは極めて酸化しやすく、大気に触れさせないことが望ましい。大気に触れると、有機金属材料ガスは酸化し、金属酸化物を生じ、



配管の詰まり、マスフローコントローラ504の詰まりの原因となる。

【0057】

有機金属材料ガスは、常温常圧で液体状のものと固体状のものがあり、液体原料はそのままシリンダー内に入れるが、固体原料は、直径1mm程度のアルミナの表面に丹治した物を用いることが望ましい。このような原料を用いると、加熱時に安定的にガスを発生させることができるという効果が得られる。また、ガスの純度も高い。シリンダーの加熱温度は、マスフローコントローラが稼動するのに十分な蒸気圧が得られるように温度以上の温度に設定する。

【0058】

シリンダー501からの配管はストップバルブ505を介してマスフローコントローラ504につながり、その後二股に分岐し、それぞれストップバルブ506,507を介して真空容器508及び水冷トラップ509を介してポンプ512につながっている。これらの配管、マスフローコントローラ504、バルブ502,505,506,507等の原料供給系の有機金属材料ガスが接触する部分において、前述の真空容器の内壁同様、有機金属材料ガスが十分な蒸気圧を持つ温度以上でかつ有機金属材料ガスの分解温度以下の温度に設定できる。本願発明で用いる装置においては、マスフローコントローラにより原料ガスの流量を調節するが、キャリアガスを使用しないで直接原料ガスの流量を制御することが好ましいためであり、マスフローコントローラによる流量制御には限定されない。

【0059】

成膜時は、まず、バルブ502,505,506を開け、シリンダー501内の有機金属材料ガスの自圧によってマスフローコントローラ504を駆動し、ポンプ512にガスを排气して、この間にマスフローコントローラ504のガス流量の安定化を図る。次に、バルブ506を閉じ、バルブ507を開けることによって正確に流量をコントロールされた有機金属材料ガスを真空容器内に供給することができる。それぞれの有機金属材料ガス及び酸化ガスは、独立した配管で真空容器に導入され、真空容器内ではじめて混合される。すなわち、酸化ガスと有機金属材料ガスが、真空容器に導入される前に接触しない構造となっている。この理由は、有機金属材料ガスと酸化ガスが接触した場合、有機金属材料ガスが酸化し、金属酸化物を生じ、配

管の詰まり、マスフローコントローラの詰まりの原因となったり、また、この金属酸化物が真空容器内に送られ、パーティクルが発生したり、低温で結晶性の良い薄膜成膜が阻害されるためである。

## 【0060】

真空容器内の有機金属材料ガスの分圧はそれぞれガスの供給量と基板上、サセプター上で消費される量、排気量、真空容器壁への付着量によって決まる。ここで、真空容器壁の温度を有機金属材料ガスが十分な蒸気圧をもち、しかも分解しない温度に保てば原料ガスの真空容器内壁への付着による減少を無視することができ、さらに基板、サセプター上で消費される原料ガス量は供給量に比べて約1/1000と少ないため、真空容器内の圧力はガスの供給量と排気量によって決まることとなる。真空容器には圧力をモニターするために真空計510が設けられている。なお、上述の有機金属材料ガスの接触する部品は、少なくとも有機金属材料ガスが十分な蒸気圧をもつ温度以上の耐熱性を有する部品であることが必要である。

## 【0061】

以上に記載した装置構成をとることにより、成膜に必要な有機金属材料ガス及び酸化ガスのみを真空容器内に導入することが可能になり、本願発明の成膜条件を実現できる。すなわち、酸化ガスと有機金属材料ガスを別の導入口から真空容器内に導入し、成長中、真空容器内圧が $1 \times 10^{-2}$  Torr以下となるような圧力に設定することが可能である。真空容器内の圧力は、サブ排気ライン411の排気量とマスフローコントローラの流量を調節することによって変化させ、所望の値に合わせれば良い。また、ヒータ416の温度を所定の温度に調節することにより、真空容器内壁の温度を有機金属材料ガスが十分な蒸気圧をもつ温度以上であり分解する温度以下である温度に設定することが可能である。装置例では、真空容器の材料として熱伝導の良いアルミニウムを使用した。が、使用する有機金属材料ガスが十分な蒸気圧をもつ温度が200℃を上回るときにはステンレス材料を用いることもできる。

## 【0062】

さらに、マスフローコントローラを原料ガス等の自圧によって駆動し、有機金

属材料ガス及び酸化ガスを真空容器内に導入しているため、従来例のように、キャリアガスを用いなくても原料の輸送が可能となる。

## 【0063】

容量電極上への有機金属材料ガスを用いた気相成長方法において、酸化ガスとして二酸化窒素を用いることが可能である。酸化ガスの配管に二酸化窒素を流せば良い。

## 【0064】

成膜中の真空容器の全圧については、サブ排気ライン411（図1）の排気量とマスフローコントローラ504（図6）の流量を調節することにより、 $1 \times 10^{-2}$  Torr以下にすることが可能である。

## 【0065】

例えば、PZT膜の成膜を例にとって本発明の成膜方法の実施形態について説明する。

## 【0066】

例えば、PZT膜の成膜を例にとって本発明の成膜方法の実施形態について説明する。

## 【0067】

PZTを成膜するときの代表的な原料、原料温度、マスフローコントローラ温度はPb原料として鉛ビスジピバロイルメタナート( $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ )、原料温度177℃、マスフローコントローラ温度200℃、Zr原料としてテトラターシャリーブトキシジルコン( $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ )、原料温度70℃、マスフローコントローラ温度110℃、Ti原料としてテトライソプロポキシチタン( $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ )、原料温度75℃、マスフローコントローラ温度145℃であり、 $\text{NO}_2$ のマスフロー温度は145℃、真空容器の内壁温度は180℃である。

## 【0068】

図7には、成膜温度500℃で、 $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ 流量0.25SCCM、 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ 流量0.225SCCM、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 流量0.2SCCM、 $\text{NO}_2$ 流量3.0SCCMの条件で600秒間成膜し、PZTを100nm成膜したときのX線回折スペクトルであり、図8には成膜温度500℃で、はじめに $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ 流量0.2SCCM、 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ 流量0.05SCCM、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 流量0.25SCCM、 $\text{NO}_2$ 流

量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、 $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ 流量0.25SCCM、 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ 流量0.225SCCM、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 流量0.2SCCM、 $\text{NO}_2$ 流量3.0SCCMの条件で600秒間成膜し、PZTを100nm成膜したときのX線回折スペクトルが示されている。基板としてはシリコン酸化膜を500nm形成したシリコンウエハー上に、スパッタ法によりPt膜を200nm形成したものをもちいた。図7、図8を比較すると、図7にはPtのピークのみが見られ、PZTの結晶化は起こっていないが、図8ではPZTの(100)、(200)ピークが確認され、このように2段階で流量を変化させて成膜することによって、結晶性の良いペロブスカイト膜が形成できるという効果があることを示している。

## 【0069】

表1は、基板温度400℃においてPt、Ir、Ru、 $\text{IrO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$ 上に $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ を成膜する場合の最適なPb、Zr、Ti原料流量を初期核形成時と膜形成時に分けてまとめたものである。Ir、Ru、 $\text{IrO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$ に比べて、Pt上へ成膜する場合に、初期核形成時のPb流量が多いのは、Ptの場合にはPbのPt中への拡散係数が大きく、この拡散によって表面上のPb濃度が下がるためである。Ir、Ru中へのPbの拡散は少ない。ペロブスカイトの核発生が起こり、電極表面がPZTに覆われた後の最適成膜条件はすべて同じである。表2はPt、Ir、Ru、 $\text{IrO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$ 上に $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ を成膜する場合に初めにPTOによって核形成を行い、その後PZTを成膜したときの最適なPb、Zr、Ti原料流量を初期核形成時と膜形成時に分けてまとめたものである。この場合にも、Ir、Ru、 $\text{IrO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$ 上へ成膜する場合には、初期核形成時のPb流量が少ない。この理由も、PtではPbの拡散が多いからである。また、Pt/Tiの積層構造の場合は加熱時Pt表面にTiが拡散して現れるため表面上のTi濃度が増し、核形成を行うためには、Tiの供給量をPtの下にTiが無い場合に比べて下げる必要がある。Pt/TiN/Tiの構造にすれば、TiNによってTiの拡散が抑えられ、また、TiN上のPtの結晶性は高度に(111)に配向した構造をもつためにPZTの結晶性、配向性を向上でき、また、初期核発生の制御が容易である。Pt/ $\text{SiO}_2$ 構造上にも、同様に成膜できる。

## 【0070】

【表1】

【表1】

| 導電性<br>材料        | 第一の成膜条件(SCCM) |              |              |                          | 第二の成膜条件(SCCM) |              |              |                          |
|------------------|---------------|--------------|--------------|--------------------------|---------------|--------------|--------------|--------------------------|
|                  | Pb原料<br>ガス流量  | Zr原料<br>ガス流量 | Ti原料<br>ガス流量 | NO <sub>2</sub> ガス<br>流量 | Pb原料<br>ガス流量  | Zr原料<br>ガス流量 | Ti原料<br>ガス流量 | NO <sub>2</sub> ガス<br>流量 |
| Pt               | 0.25          | 0.1          | 0.15         | 3.0                      | 0.2           | 0.225        | 0.25         | 3.0                      |
| Ir               | 0.2           | 0.15         | 0.15         | 3.0                      | 0.2           | 0.225        | 0.25         | 3.0                      |
| Ru               | 0.2           | 0.15         | 0.15         | 3.0                      | 0.2           | 0.225        | 0.25         | 3.0                      |
| IrO <sub>2</sub> | 0.25          | 0.1          | 0.15         | 3.0                      | 0.2           | 0.225        | 0.25         | 3.0                      |
| RuO <sub>2</sub> | 0.25          | 0.1          | 0.15         | 3.0                      | 0.2           | 0.225        | 0.25         | 3.0                      |

【0071】

【表2】

| 導電性<br>材料        | 第一の成膜条件(SCCM) |              |              |                          | 第二の成膜条件(SCCM) |              |              |                          |
|------------------|---------------|--------------|--------------|--------------------------|---------------|--------------|--------------|--------------------------|
|                  | Pb原料<br>ガス流量  | Zr原料<br>ガス流量 | Ti原料<br>ガス流量 | NO <sub>2</sub> ガス<br>流量 | Pb原料<br>ガス流量  | Zr原料<br>ガス流量 | Ti原料<br>ガス流量 | NO <sub>2</sub> ガス<br>流量 |
| Pt               | 0.25          | 0            | 0.25         | 3.0                      | 0.2           | 0.225        | 0.25         | 3.0                      |
| Ir               | 0.2           | 0            | 0.25         | 3.0                      | 0.2           | 0.225        | 0.25         | 3.0                      |
| Ru               | 0.2           | 0            | 0.25         | 3.0                      | 0.2           | 0.225        | 0.25         | 3.0                      |
| IrO <sub>2</sub> | 0.25          | 0            | 0.25         | 3.0                      | 0.2           | 0.225        | 0.25         | 3.0                      |
| RuO <sub>2</sub> | 0.25          | 0            | 0.25         | 3.0                      | 0.2           | 0.225        | 0.25         | 3.0                      |

以上示したように、同一温度の成長では電極の違いによって、初期ペロブスカ

イト核形成時の流量を制御することが必要があるが、電極表面上のガス分解効率、付着係数、拡散係数、さらにPZT上のガス分解効率、付着係数、拡散係数は成膜温度によっても変化する。図9には、Pt/SiO<sub>2</sub>上にPZTを100nm成膜したとき、はじめにPb(DPM)<sub>2</sub>流量0.2SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.05SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.25SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、Pb(DPM)<sub>2</sub>流量0.25SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.225SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.2SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で100秒成膜するという成膜条件を一定とし、成膜温度を変化させたときのTi/Pb、Zr/Pb組成比が示されている。図9から分かるように、基板温度が変化すると組成も変化する。従って、基板温度を変化させた場合にも、最適な初期核発生条件及び成長条件を選択する必要がある。

## 【0072】

図10には、以上述べた様に、それぞれの段階の流量を最適化して温度を変化させたときのX線回折スペクトルが示されている。基板としてはシリコン酸化膜を500nm形成したシリコンウエハー上に、スパッタ法によりPt膜を200nm形成したものをを用いた。成膜条件は、はじめにPb(DPM)<sub>2</sub>流量0.2SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.05SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.25SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、Pb(DPM)<sub>2</sub>流量0.25SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.225SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.2SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で600秒間成膜した。この時の成長中の真空容器内のガスの全圧は、 $5 \times 10^{-3}$ Torrとした。

## 【0073】

図10分かるように、基板温度400℃でペロブスカイト結晶型のPZTに起因するX線回折ピークが観察される。図6には示していないが、基板温度350℃では、PZTに起因するピークは全く認めらず、膜がアモルファス状態であることが、確認された。本発明では、360℃以上で成膜することが好ましく、例えば、380℃では配向性の充分揃った結晶構造のPZT膜が得られた。本図においては、400℃と500℃と600℃の3種類の成膜温度を用いた場合の、X線回折スペクトルの比較を行った。本図に示したように、500℃以上の高温領域では、(100)、(101)の2種類のピークが見えるが、400℃程度の低温成膜では(100)ピーク一種類しか見えず、低温で成膜すると、極めて結晶方位のそろった、配向性が高いペロブスカイト型結晶

構造の成膜が得られるという効果があることがわかる。400℃より低い温度で成膜する場合も、ペロブスカイト型結晶構造を形成できる温度であれば、X線回折スペクトルのパターンも、400℃のものと同一で、(100)ピーク一種類しか見えず、極めて結晶方位のそろった、配向性が高いペロブスカイト型結晶構造の成膜が得られていることを見いだした。

## 【0074】

本願発明の方法は、薄膜化時の特性劣化改善にも顕著な効果を及ぼす。これは以下の原理による。ゾルゲル等従来の方法では、600℃以上の高温で加熱することによって結晶化する。この時、セラミックス中の金属が電極金属と反応し電極金属中に拡散するために電極とセラミックス絶縁膜界面には、一部の金属が減少した部分(以下遷移層と呼ぶ)ができる。この遷移層は組成が化学量論比からずれているために電気特性が悪い。薄膜化した場合、膜全体に占める遷移層の割合が増えるために、特性が劣化する。しかし、本発明の方法によれば、450℃以下で成膜を行うために、遷移層ができず、薄膜化時の特性劣化が少ない。また、低温で成膜を行うと、薄膜化時の特性劣化がさらに改善できる。これは、低温ほど成膜中の電極とセラミックス絶縁膜界面における反応が抑制されるためである。

## 【0075】

図11には本願発明の方法を用いてPZTを成膜したときの自発分極の膜厚依存性が示されている。基板としてはシリコン酸化膜を500nm形成したシリコンウエハー上に、スパッタ法によりPt膜を200nm形成したものをもちいた。成膜条件は、基板温度を400℃とし、はじめに $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ 流量0.2SCCM、 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ 流量0.05SCCM、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 流量0.25SCCM、 $\text{NO}_2$ 流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、 $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ 流量0.25SCCM、 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ 流量0.225SCCM、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 流量0.2SCCM、 $\text{NO}_2$ 流量3.0SCCMの条件で600秒間成膜した。この時の成長中の真空容器内のガスの全圧は、 $5 \times 10^{-3}$  Torrとした。この時の成長膜厚は100nmであった。図3に示すゾルゲル法で成膜した誘電体膜の自発分極の結果と比較して、薄い膜まで自発分極値が減少していないことが分かる。同様な改善効果は、BSTなどの高誘電率膜の比誘電率の低下改善においても顕著な効果があることを確かめた。

## 【0076】



本願発明の方法は、反転疲労の改善にも顕著な効果を及ぼす。これも、薄膜化時の特性劣化改善の場合と同一の原理である。反転疲労は、電極と強誘電体薄膜界面における、電荷のピン止め効果に起因することが知られており、界面の遷移層を減少し、界面の完全性を高めることによって、改善することができる。図12には本願発明の方法をもちいてPZTを成膜したときの自発分極の反転回数依存性が示されている。基板としてはシリコン酸化膜を500nm形成したシリコンウエハ上に、スパッタ法によりPt膜を200nm形成したものをもちいた。成膜条件は、基板温度を400℃とし、はじめに $\text{Pb(DPM)}_2$ 流量0.2SCCM、 $\text{Zr(OtBu)}_4$ 流量0.05SCCM、 $\text{Ti(OiPr)}_4$ 流量0.25SCCM、 $\text{NO}_2$ 流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、 $\text{Pb(DPM)}_2$ 流量0.25SCCM、 $\text{Zr(OtBu)}_4$ 流量0.225SCCM、 $\text{Ti(OiPr)}_4$ 流量0.2SCCM、 $\text{NO}_2$ 流量3.0SCCMの条件で600秒間成膜した。この時の成長膜厚は100nmであった。自発分極は、上部電極として、200nmのPtをスパッタにより形成し、エッチングにより分離した後、上部及び下部電極間をソーヤ・タワー回路によって測定した。図12からわかるように、 $10^{11}$ 回反転させても疲労は観察されず、本発明の方法を用いることによって、反転疲労が改善されるという効果があることがわかる。

#### 【0077】

本願発明の方法は、粒径制御にも応用できる。これは以下のような原理に基づく。初期核発生条件で成膜を行うと図4に示すように電極上に島状のペロブスカイト結晶核を生じる。この結晶核の密度は初期結晶核の成長時間に比例する。次に成膜条件を変化させ、膜形成条件で成膜を行うと結晶核上で優先的に結晶成長が起こるために電極上に生じた核密度と同じ密度を有する多結晶が形成される。すなわち、核形成時間を短くして、電極上の核密度を少なくすると、粒径は小さくなり、核形成時間を長くして、核密度を多くすると、粒径は小さくなる。図13は、基板温度を400℃とし、はじめに $\text{Pb(DPM)}_2$ 流量0.2SCCM、 $\text{Zr(OtBu)}_4$ 流量0.05SCCM、 $\text{Ti(OiPr)}_4$ 流量0.25SCCM、 $\text{NO}_2$ 流量3.0SCCMの条件で核形成した後、 $\text{Pb(DPM)}_2$ 流量0.25SCCM、 $\text{Zr(OtBu)}_4$ 流量0.225SCCM、 $\text{Ti(OiPr)}_4$ 流量0.2SCCM、 $\text{NO}_2$ 流量3.0SCCMの条件で600秒間成膜したときに初期核形成時間を15秒から100秒に変化させたときの初期核形成時間と粒径との関係を示したものである。図13からわかるように、初期核形成時間を変化させることにより、粒径を30nmから400nmまで変化さ

せることができる。30nm以下の間隔で核成長させることは難しく、また、核の間隔が400nm以上離れると結晶核の間にPb,Ti,Zrを含むアモルファスの形成が始まる。粒径は、小さくしすぎると、電気特性が悪くなるので、素子の寸法に合わせて選ぶことが好ましい。

## 【0078】

以上PZT膜の成膜を例にとって本発明の実施形態について説明したが、本発明の気相成長方法は、PZT膜の成膜方法のみに限定されず、結晶の配向性によって特性が変化するような金属酸化物誘電体膜の形成に対して有効である。本発明の成膜方法により成膜可能な強高誘電体膜の金属酸化物誘電体として、一般式 $\text{SrBi}_2\text{Ez}_2\text{O}_9$  (ここでEzはNbまたはTaを表す)、 $\text{EpBi}_2\text{EqO}_9$  (ここでEpはBaまたはPb、EqはNbまたはTaを表す)、 $\text{ExBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (ここでExはSr、BaまたはPbを表す)、 $\text{Ey}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  (ここでEyはSr、BaまたはPbを表す)、 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 、 $(\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y)(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ で表される金属酸化物が挙げられるが、これらに限定されない。

## 【0079】

以上のような強高誘電体金属酸化物膜の具体例として、PTO (チタン酸鉛： $\text{PbTiO}_3$ )、STO (チタン酸ストロンチウム： $\text{SrTiO}_3$ )、BTO (チタン酸バリウム： $\text{BaTiO}_3$ )、PLZT ( $(\text{Pb,L a})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ )、PNbZT ( $(\text{Pb,Nb})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ )、SBT ( $\text{SrBi}_2\text{TaO}_9$ )等が挙げられる。

## 【0080】

また、本実施形態では、マスフローコントローラによって各原料ガスの流量を制御したが、液体供給型の流量制御装置と気化器を備えた原料供給系を用いた場合、さらに分子量測定装置、原子吸光法等を分圧測定手段とし、成膜室内の圧力を制御する方法においても本発明の方法が有効であることを確認した。

## 【0081】

本願発明の実施形態に係るメモリーセルを製造する第1の方法を図14に示す。まず、ウェット酸化によりシリコン基板に酸化膜を形成した。その後、ボロン、リン等の不純物をイオン注入し、n型及びp型のウェルを形成した。この後、ゲート及び拡散層を以下のように形成した。まず、ゲート酸化膜601をウェット酸化

によって形成した後、ゲートとなるポリシリコン602を成膜し、エッチングした。このポリシリコン膜上にシリコン酸化膜を成膜した後、エッチングし、側壁酸化膜603を形成した。次に、ボロン、砒素等の不純物をイオン注入し、n型及びp型の拡散層を形成した。さらに、この上にTi膜を成膜した後、シリコンと反応させ、未反応のTiをエッチングにより除去することにより、Tiシリサイドをゲート604及び拡散層605に形成した。以上の過程により、図14Aに示すように、分離用酸化膜606によって分離されたn型及びp型のMOS型トランジスタをシリコン基板上に形成した。

## 【0082】

次にコンタクト及び下部電極を図14Bに示すように形成した。まず、第一層間絶縁膜607としてシリコン酸化膜又はボロン等の不純物を含んだシリコン酸化膜(BPSG)を成膜した後、CMP法により平坦化した。次に、コンタクトをエッチングにより開口した後、n型及びp型それぞれの拡散層に対して不純物を注入し、750℃で10秒の熱処理を行った。この後、バリアメタルとしてTi及びTiNを成膜した。この上にタングステンをCVD法により成膜した後、CMPによりタングステンのプラグ608を形成した。タングステンのプラグは、タングステンのCVD後、エッチバックによって形成しても良い。この上に、容量下部電極層として、Ti膜609及びTiN膜610を連続してスパッタし、その上に100nmのPt膜611を形成した。

## 【0083】

次に、強誘電体容量を図14Cに示すように形成した。本発明の方法を使用してPZTを100nm形成した。原料には、ビスジピバロイルメタナート鉛( $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ )、チタンイソプロポキシド( $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ )、ジルコニウムブトキシド( $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ )を用い、酸化剤として $\text{NO}_2$ を用いた。成膜条件は、基板温度を400℃とし、はじめに $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ 流量0.2SCCM、 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ 流量0.05SCCM、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 流量0.25SCCM、 $\text{NO}_2$ 流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、 $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ 流量0.25SCCM、 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ 流量0.225SCCM、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 流量0.2SCCM、 $\text{NO}_2$ 流量3.0SCCMの条件で600秒間成膜し、PZT612の金属酸化物誘電体膜を得た。この時の成長中の真空容器内のガスの全圧は、 $5 \times 10^{-3}$  Torrとした。この時の成長膜厚は100nmであった。 $\text{IrO}_2$ 613及びIr614をスパッタリング法により成膜し、容量上部電極層を形成した後、ドライエッチングによ

って、容量上部電極層、金属酸化物誘電体膜、容量下部電極層をパターンニングにより分離し、PZT容量とした。

#### 【0084】

この上に容量上部電極を図14Dに示すように形成した。第二層間絶縁膜615としてシリコン酸化膜をプラズマCVD法により形成した後、容量上部コンタクト及びプレート線コンタクトをエッチングにより開口した。第二メタル配線616としてWSi、TiN、AlCu、TiNをこの順にスパッタして成膜した後、エッチングにより加工した。この上に、パッシベーション膜617としてシリコン酸化膜及びSiON膜を形成した後、配線パッド部を開口し、電気特性の評価を行った。

#### 【0085】

図14には、容量下部電極、PZT膜、 $\text{IrO}_2/\text{Ir}$ 容量上部電極を形成してから、ドライエッチング法によって容量を分離する方法について述べたが、図15に示すように、先に、容量下部電極すなわちPt/TiN/Tiをドライエッチングによって分離した後、PZTの成膜を行い、 $\text{IrO}_2/\text{Ir}$ 上部電極を形成して、上部電極を分離しても良い。この方法を用いると、ドライエッチングを行う膜が薄く、より微細なパターンが形成できる。また、PZTの側面がドライエッチング中にプラズマにさらされないので、PZT膜中へ欠陥が導入されることもない。以下に図14及び図15に示す方法で作成した容量の電気特性を示す。

#### 【0086】

$1\mu\text{m}$ 角のPZT容量を5000個並列接続し、その特性を測定したところ、反転と非反転電荷の差として $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上の値が得られ、良好な誘電特性を示した。疲労特性及び保持特性等も良好であった。また、ゲート長 $0.26\mu\text{m}$ のトランジスタにおける特性を評価したところ、p型、n型ともにしきい値 $V_t$ のばらつきはウエハ全面で10%以下であり、良好であった。さらに、 $0.4\mu\text{m}$ 角の容量下部コンタクトの抵抗を、コンタクト・チェーンにより測定したところ、コンタクト1個当たりの抵抗は $10\Omega\text{cm}$ 以下であり良好であった。

#### 【0087】

次に、本願発明の実施形態に係るメモリーセルを製造する第2の方法を図16に示す。タングステンのプラグの作製までは、メモリーセルの第1の実施形態と同

等に作製し、この上に、Ti、TiNを成膜した。スパッタ法によりAlCuを成膜し、ドライエッチング法により第一のアルミ配線618を形成した。以上の過程により、図16Aに示すようにn型及びp型のMOS型トランジスタ上に第一のアルミ配線を形成した。

## 【0088】

次にビア及び第二のアルミ配線を図16Bに示すように形成した。先ず、第二層間絶縁膜619としてシリコン酸化膜又はボロン等の不純物を含んだシリコン酸化膜(BPSG)を成膜した後、CMP法により平坦化した。次に、ビアホールをエッチングにより開口した後、バリアメタルとしてTi及びTiNを成膜した。この上にタングステンをCVD法により成膜した後、CMPによりタングステンのプラグ620を形成した。タングステンのプラグは、タングステンのCVD後、エッチバックによって形成しても良い。この上に、Ti及びTiNをスパッタ法により形成し、ドライエッチング法により第二のアルミ配線621を形成し第三層間絶縁膜622としてシリコン酸化膜またはボロン等の不純物を含んだシリコン酸化膜(BPSG)を成膜した後、CMP法により平坦化した。次にビアホールをエッチングにより開口した後、バリアメタルとしてTi及びTiNを成膜した。この上にタングステンをCVD法により成膜した後、CMP法によりタングステンのプラグ623を形成した。タングステンのプラグは、タングステンのCVD後、エッチバックによって形成しても良い。このアルミ配線、層間膜、ビア形成を繰り返すことによって、所望の数の配線層を形成することができる。最後のタングステンプラグ上に、Ti膜624、TiN膜625を連続してスパッタし、その上に100nmのPt膜626を形成し、容量下部電極を形成した。

## 【0089】

次に、強誘電体容量を図17Cに示すように形成した。本発明の方法を使用してPZTを100nm形成した。原料には、ビスジピバロイルメタナート鉛( $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ )、チタンイソプロポキシド( $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ )、ジルコニウムブトキシド( $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ )を用い、酸化剤として $\text{NO}_2$ を用いた。成膜条件は、基板温度を400℃とし、はじめに $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ 流量0.2SCCM、 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ 流量0.05SCCM、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 流量0.25SCCM、 $\text{NO}_2$ 流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、 $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ 流量0.25SCCM、 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ 流量0.225SCCM、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 流量0.2SCCM、 $\text{NO}_2$ 流量3.0SCCMの条件で600秒間成膜し、PZT627の

金属酸化物誘電体膜を得た。この時の成長中の真空容器内のガスの全圧は、 $5 \times 10^{-3}$  Torrとした。この時の成長膜厚は100nmであった。IrO<sub>2</sub>628及びIr629をスパッタリング法により成膜し、容量上部電極層を形成した後、ドライエッチングによって、容量上部電極層、金属酸化物誘電体膜、容量下部電極層をパターンニングにより分離し、PZT容量とした。

## 【0090】

この上に上部電極を図17Dに示すように形成した。第四層間絶縁膜630としてシリコン酸化膜をプラズマCVD法により形成した後、容量上部コンタクト及びプレート線コンタクトをエッチングにより開口した。第三メタル配線631としてWSi、TiN、AlCu、TiNをこの順にスパッタして成膜した後、エッチングにより加工した。この上に、パッシベーション膜632としてシリコン酸化膜及びSiON膜を形成した後、配線パッド部を開口し、電気特性の評価を行った。

## 【0091】

下部にアルミ配線がある場合にも、図15に示した場合と同様に、先に容量下部電極すなわちPt/TiN/Tiをドライエッチングにより分離した後、PZTの成膜を行い、IrO<sub>2</sub>/Ir容量上部電極を形成して、容量上部電極を分離しても良い。この方法を用いると、ドライエッチングを行う膜が薄く、より微細なパターンが形成できる。また、PZTの側面がドライエッチング中にプラズマにさらされないので、PZT膜中に欠陥が導入されることもない。

## 【0092】

この第2の製造方法で製造したメモリーセルを、第1の方法で製造したメモリーセル同様に電気特性の評価を行った。

## 【0093】

その結果、反転と非反転電荷の差として $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上の値が得られ、良好な誘電特性を示し、疲労特性及び保持特性等も良好であった。また、ゲート長 $0.26 \mu\text{m}$ のトランジスタにおける特性を評価は、p型、n型ともにしきい値 $V_t$ のばらつきはウエハー全面で10%以下であり、良好であった。さらに、 $0.4 \mu\text{m}$ 角の容量下部コンタクトの抵抗を、コンタクト・チェーンにより測定した結果、コンタクト1個当たりの抵抗は $10 \Omega \text{cm}$ 以下であり良好であった。

## 【0094】

メモリーセルに関する第1、第2の実施形態とも、タングステンを用いたコンタクトについて述べたが、同様にポリシリコンを用いたコンタクトにおいても、強誘電体容量特性、トランジスタ特性、コンタクト抵抗ともに良好であった。また、本実施例ではPtを下部電極として用いた場合について述べたが、Ir、 $\text{IrO}_2$ 、 $\text{IrO}_2/\text{Ir}$ 、Ru、 $\text{RuO}_2$ 、TiN、WNの場合も、強誘電体容量特性、トランジスタ特性、コンタクト抵抗ともに良好であることを確かめた。

## 【0095】

PZTによる強誘電体容量を形成した例について述べたが、 $\text{Ba(DPM)}_2$ 、 $\text{Sr(DPM)}_2$ 、 $\text{Ti(i-OC}_3\text{H}_7)_4$ 等の有機金属材料ガスを用いて、 $\text{BaSrTiO}_3$ を高誘電体容量として形成する場合にもまったく同じように容量特性、トランジスタ特性、コンタクト抵抗ともに良好であることを確認した。

## 【0096】

## 【発明の効果】

以上、説明したように本発明によると、配向性の制御された強誘電体膜、高誘電体膜を低温で成膜することが可能であり、しかも薄膜化しても特性の劣化が少なく、反転疲労が少ない結晶性の良い膜が得られる。この成膜方法を使うことによって、タングステンやポリシリコンのようなブラグ上に形成した電極上に、該ブラグや下層の配線、トランジスタを劣化させることなく良好な強誘電体容量または高誘電体容量を形成することが可能になり、容量面積を著しく縮小化でき、集積度を飛躍的に高めることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明で用いる薄膜気相成長装置の真空容器の断面を示す概略図である。

## 【図2】

従来例であるキャリアガスを用いた場合の反応ガス供給方法を示す概略図である。

## 【図3】

Pt上にゾルゲル法を用いてPZT膜を成膜したときの膜厚と自発分極 $2P_r$ との関係

を示すグラフである。

【図 4】

電極上へのペロブスカイト型結晶構造の金属酸化物誘電体膜を成長させるときの薄膜成長様式の模式図である。

【図 5】

本発明で用いる薄膜気相成長装置を示す概略図である。

【図 6】

本発明で用いる薄膜気相成長装置を示す概略図である。

【図 7】

一種類の成膜条件でPZTの成膜を行った場合のX線回折スペクトルである。

【図 8】

最適化した第一の成膜条件と最適化した第二の成膜条件を用いてPZTの成膜を行った場合のX線回折スペクトルである。

【図 9】

第一の成膜条件とい第二の成膜条件で成膜条件を一定とし、成膜温度のみを変化させたときのTi/Pb、Zr/Pb組成比を示すグラフである。

【図 10】

第一の成膜条件とい第二の成膜条件で成膜条件を一定とし、成膜温度のみを変化させたときのX線回折スペクトルである。

【図 11】

本願発明の気相成長方法を用いてPZTを成膜したときの自発分極の膜厚依存性を示すグラフである。

【図 12】

本願発明の気相成長方法を用いてPZTを成膜したときの自発分極の反転回数依存性を示すグラフである。

【図 13】

第一の成膜条件における初期核形成時間とPZTの粒径との関係を示すグラフである。

【図 14】



本発明の一実施形態であるメモリーセルの製造工程を示す模式図である。本図では、特に容量上部電極層、容量下部電極層及び金属酸化物誘電体膜の三層を同時に分離を行った製造工程を示す。

【図 15】

本発明の一実施形態であるメモリーセルの製造工程を示す模式図である。本図では、特に容量上部電極層と容量下部電極層の分離を別の工程で行い、金属酸化物誘電体膜を層状にメモリーセルの中に残す場合の製造工程を示す。

【図 16】

本発明の一実施形態であるメモリーセルの製造工程を示す模式図である。本図では、特に半導体装置が、アルミ多層配線を持つ構造を持つメモリーセルの前半の工程を示す図である。

【図 17】 本発明の一実施形態であるメモリーセルの製造工程を示す模式図である。本図では、特に半導体装置が、アルミ多層配線を持つ構造を持つメモリーセルの後半の工程を示す図である。

【図 18】

Pb原料流量を変化させたときの膜中の(Ti+Zr)/Pb組成比の変化を示すグラフである。

【符号の説明】

- 101 交換室
- 102 真空容器
- 103 原料供給系
- 104 二重のゲートバルブ
- 105 ウエハー搬送機構
- 106 ターボポンプ
- 201 恒温槽
- 202 ボトル
- 203 有機金属材料
- 204 キャリアガスの供給パイプ
- 205 有機金属材料ガスの供給パイプ

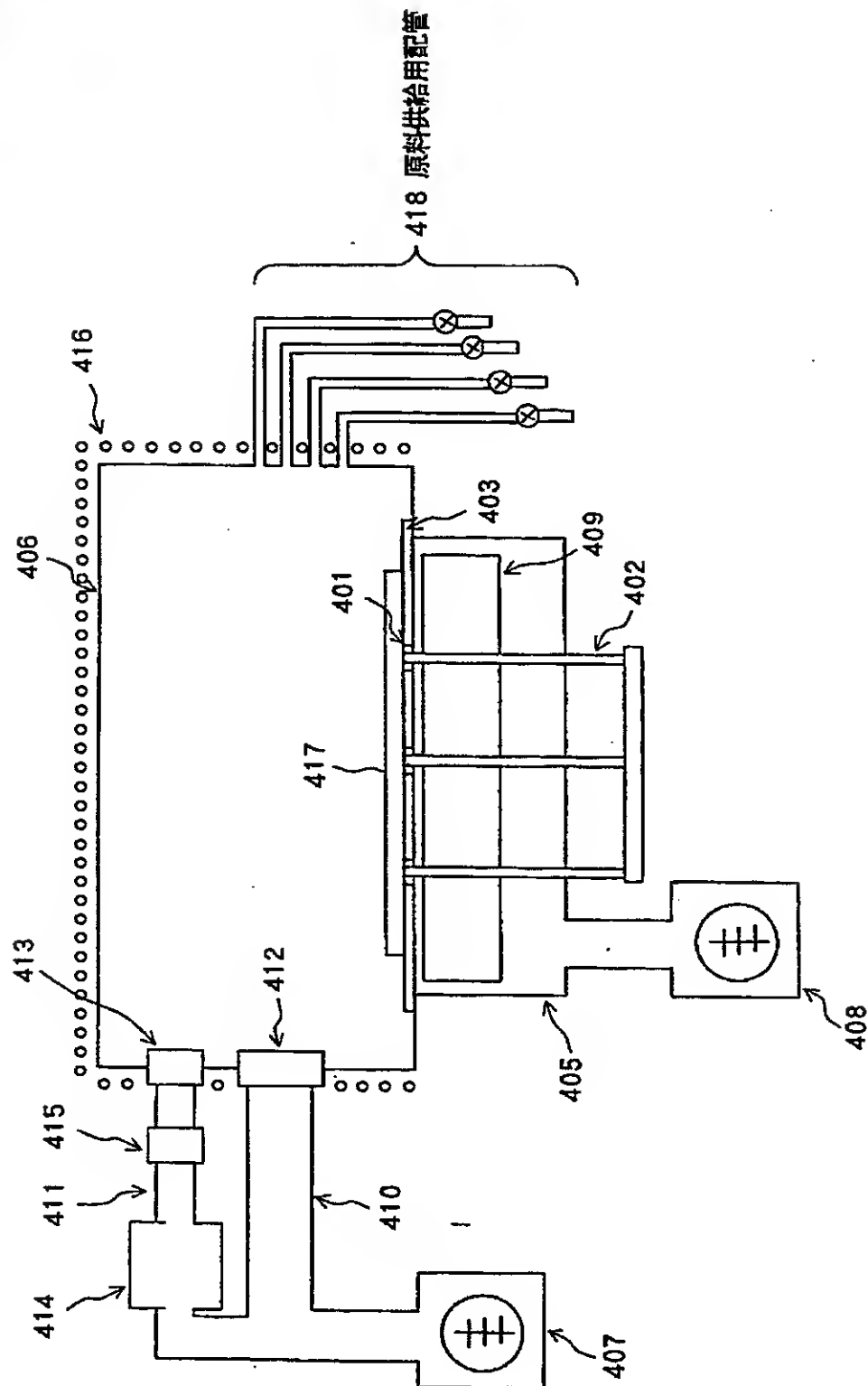
- 206 加熱機構
- 207 成長室
- 208 ウエハー
- 209 ガスの排気口
- 210 キャリアガスのマスフローコントローラ
- 401 石英製ピン用の穴
- 402 石英製ピン
- 403 サセプター
- 405 ヒータ室
- 406 真空容器
- 407 ターボモレキュラポンプ
- 408 ターボモレキュラポンプ
- 409 加熱機構
- 410 メイン排気ライン
- 411 サブ排気ライン
- 412 メインゲートバルブ
- 413 バルブ
- 414 水冷トラップ
- 415 コンダクタンスを調節できるバルブ
- 416 ヒータ
- 417 ウエハー
- 501 シリンダー
- 502 バルブ
- 503 フランジ
- 504 マスフローコントローラ
- 505 ストップバルブ
- 506 ストップバルブ
- 507 ストップバルブ
- 508 真空容器

- 509 水冷トラップ
- 510 真空計
- 512 ポンプ
- 601 ゲート酸化膜
- 602 ゲートポリシリコン
- 603 側壁酸化物
- 604 Tiシリサイドのゲート
- 605 Tiシリサイドの拡散層
- 606 分離酸化膜
- 607 第一層間絶縁膜
- 608 タングステンプラグ
- 609 Ti層
- 610 TiN層
- 611 Pt層
- 612 PZT膜
- 613 IrO<sub>2</sub>層
- 614 Ir層
- 615 第二層間絶縁膜
- 616 第二メタル配線
- 617 パッシベーション膜
- 618 第一のアルミ配線
- 619 第二層間絶縁膜
- 620 タングステンプラグ
- 621 第二のアルミ配線
- 622 第三層間絶縁膜
- 623 タングステンプラグ
- 624 Ti層
- 625 TiN層
- 626 Pt層

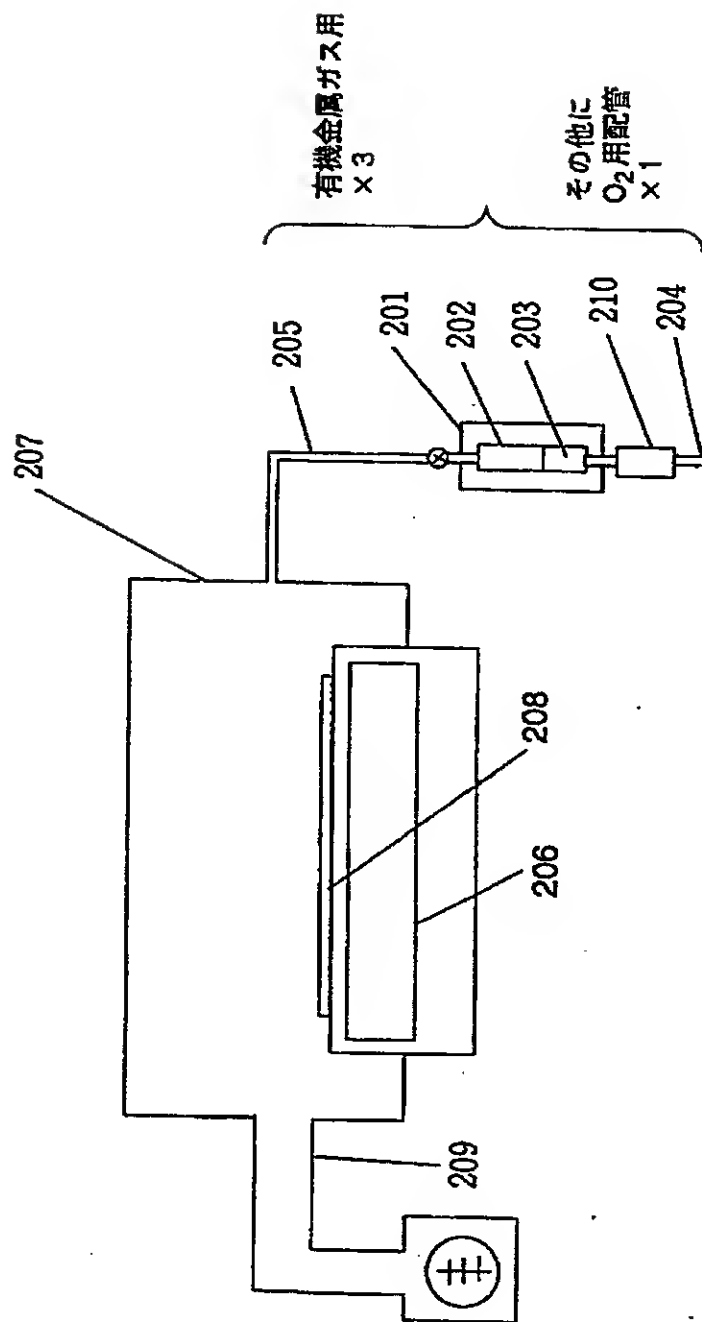
- 627 PZT膜
- 628  $\text{IrO}_2$ 層
- 629 Ir層
- 630 第四層間絶縁膜
- 631 第三メタル配線
- 632 パッシベーション膜
- 701 構成元素の前駆体
- 702 結晶核

【書類名】 図面

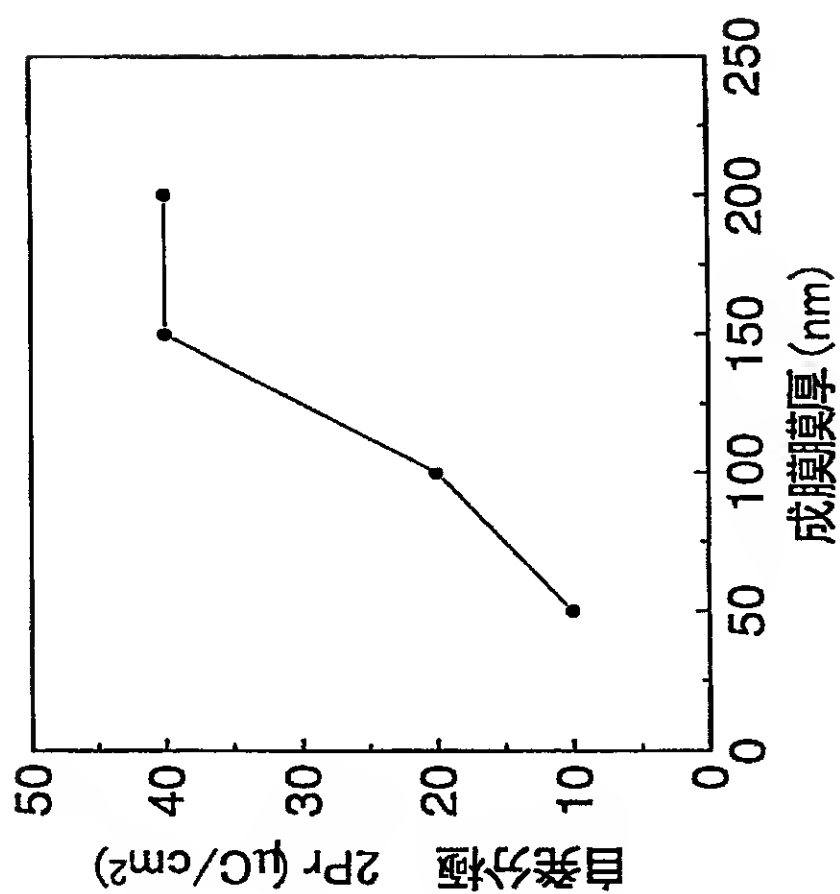
【図 1】



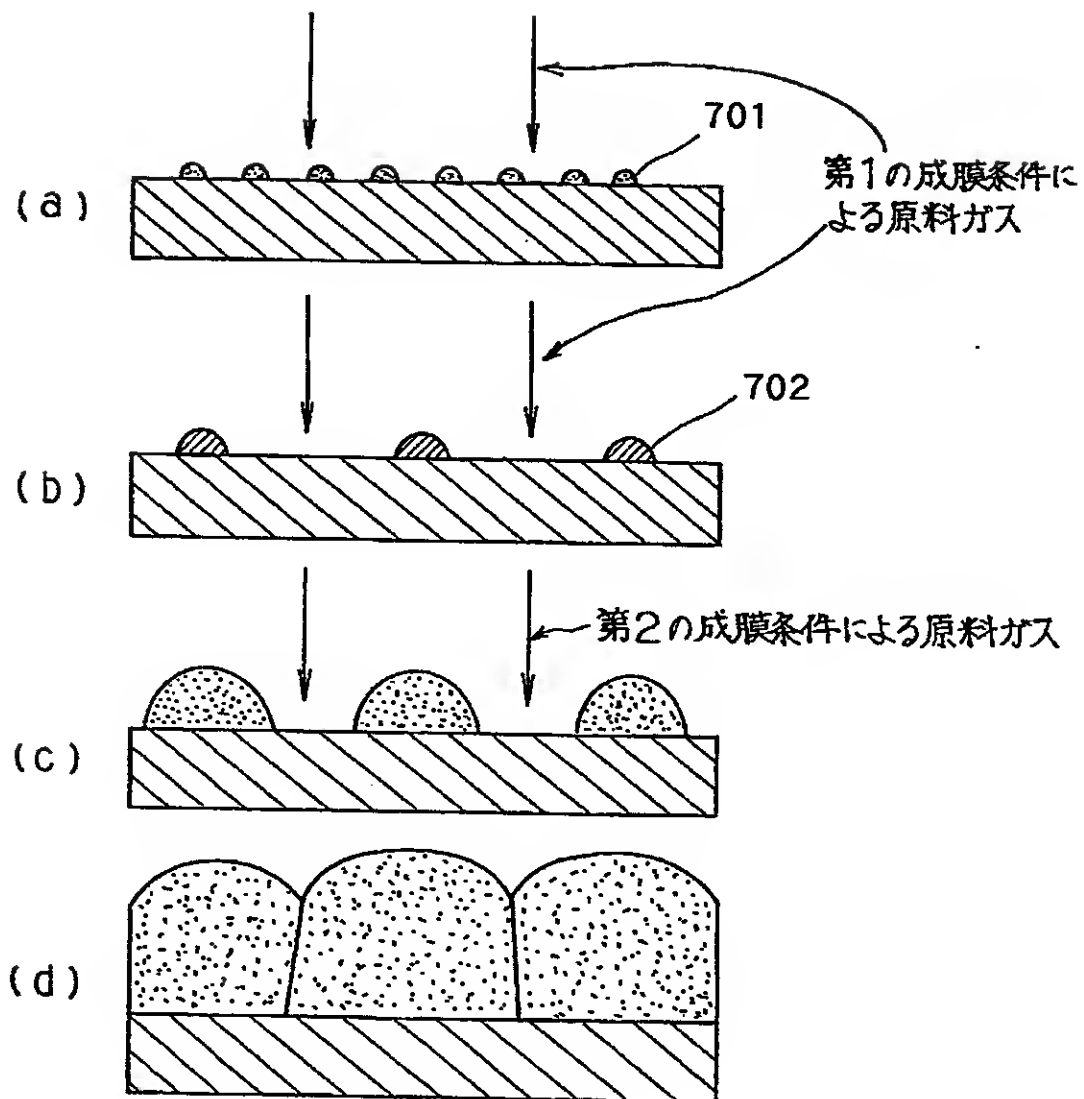
【図 2】



【图 3】

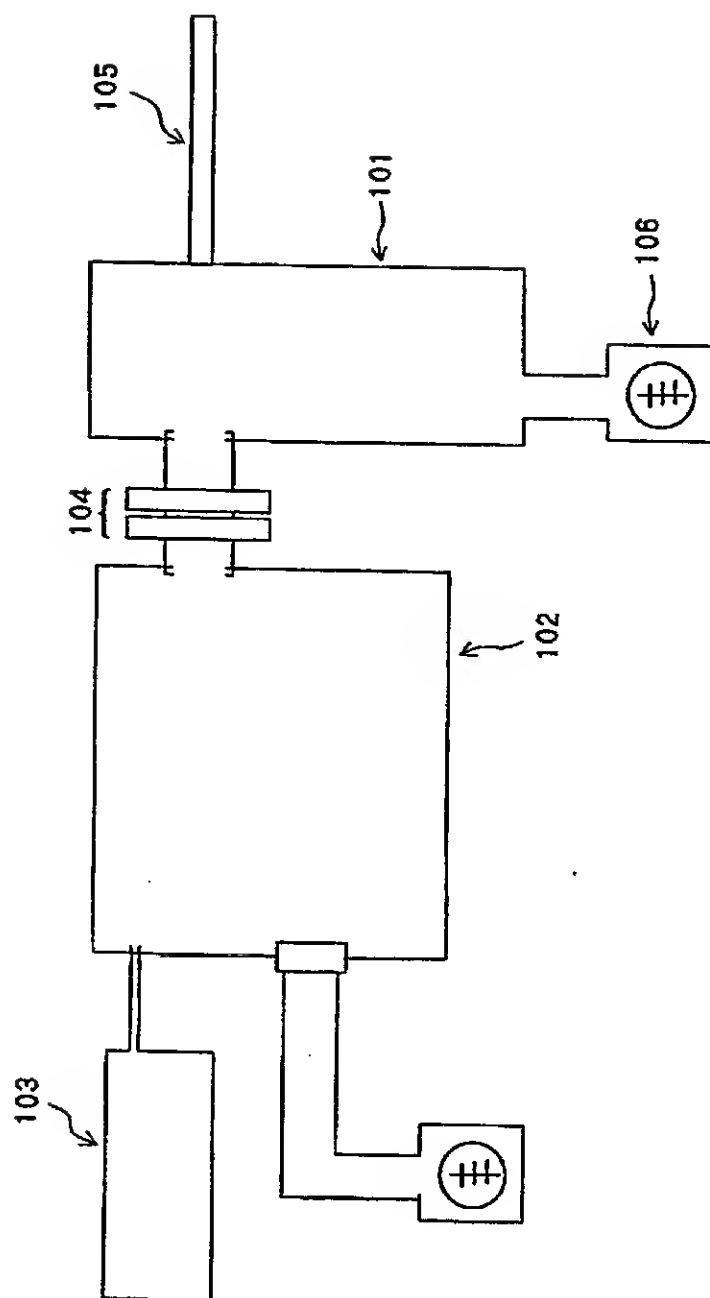


【図 4】

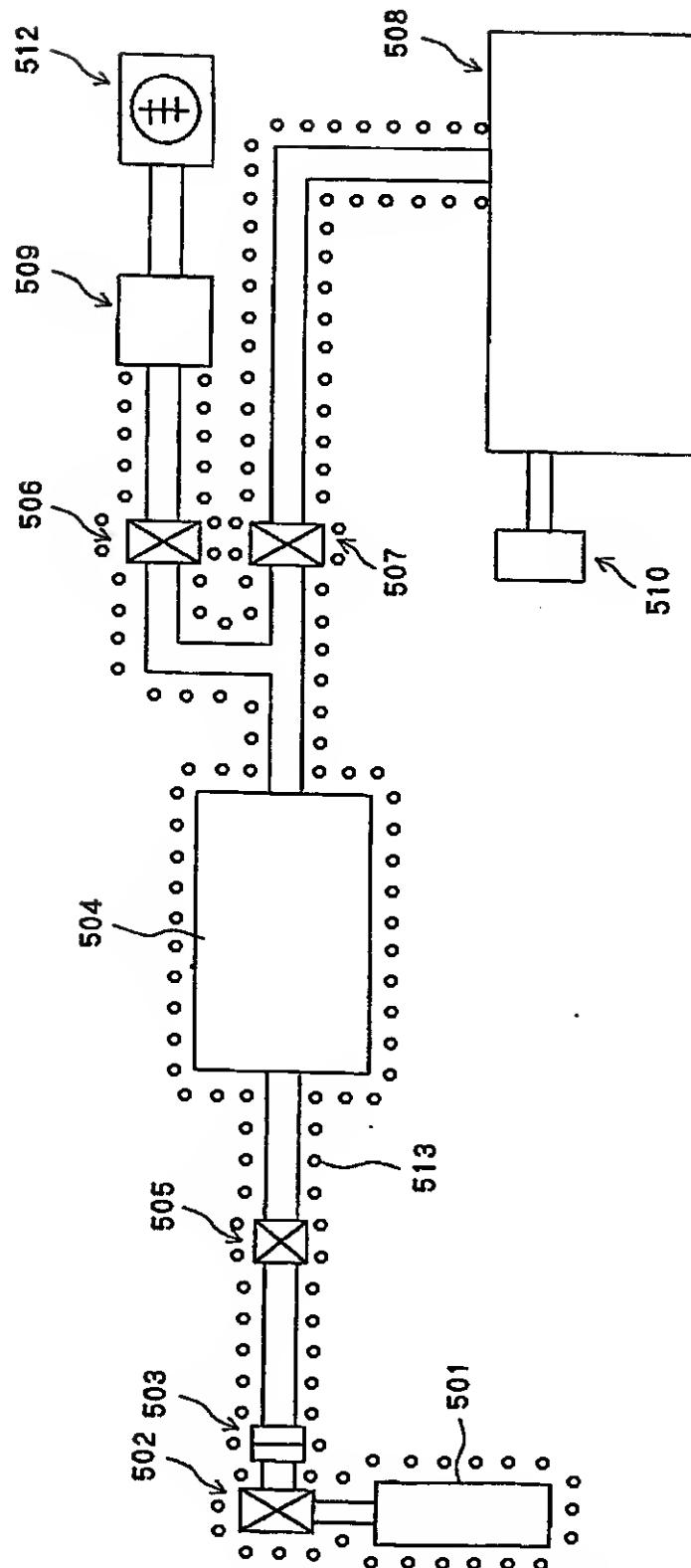




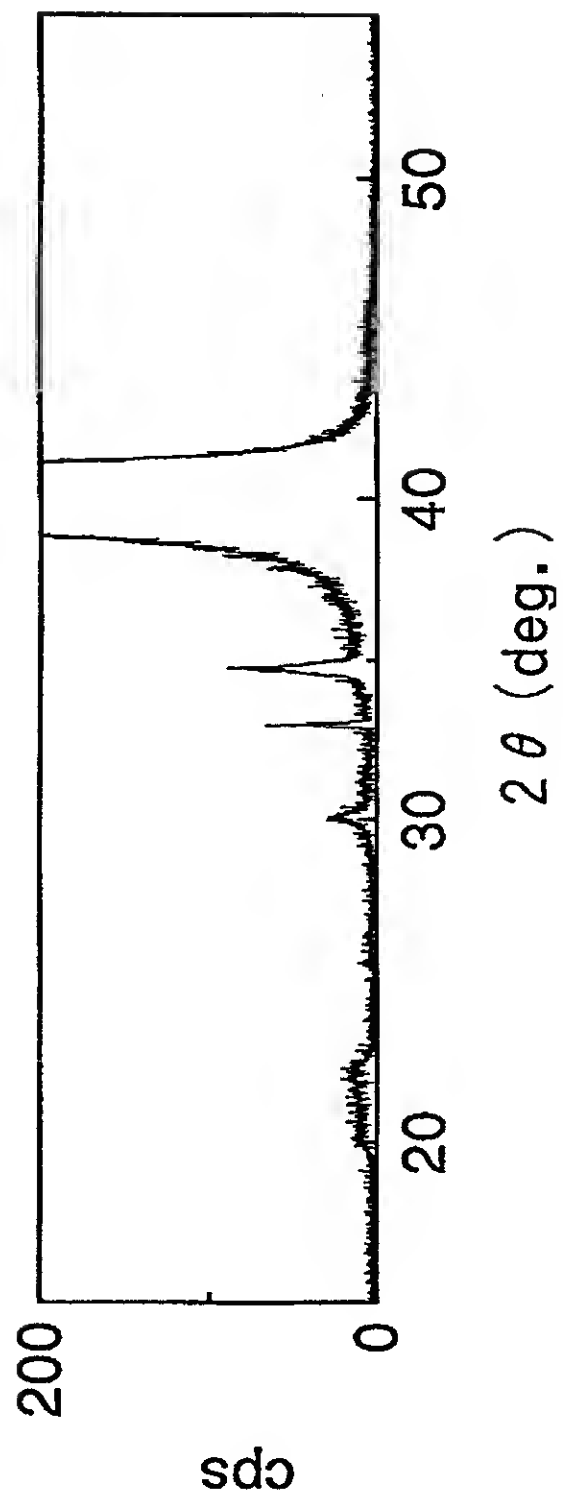
【図 5】



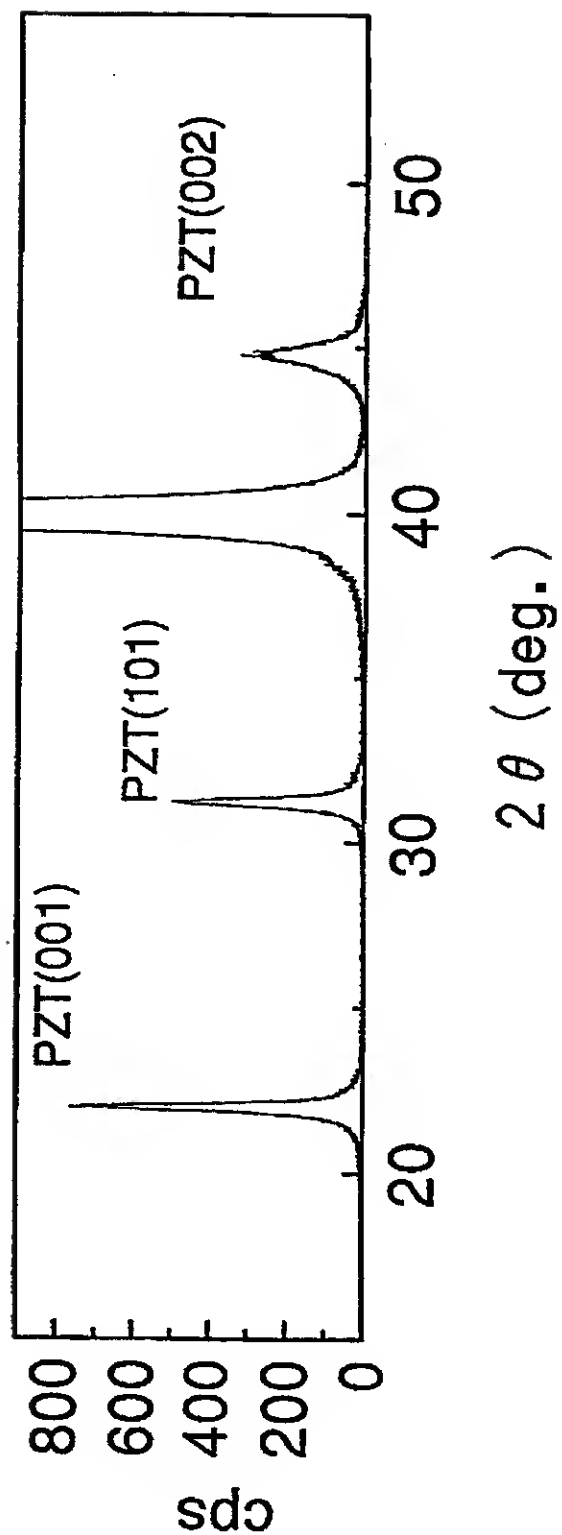
【図 6】



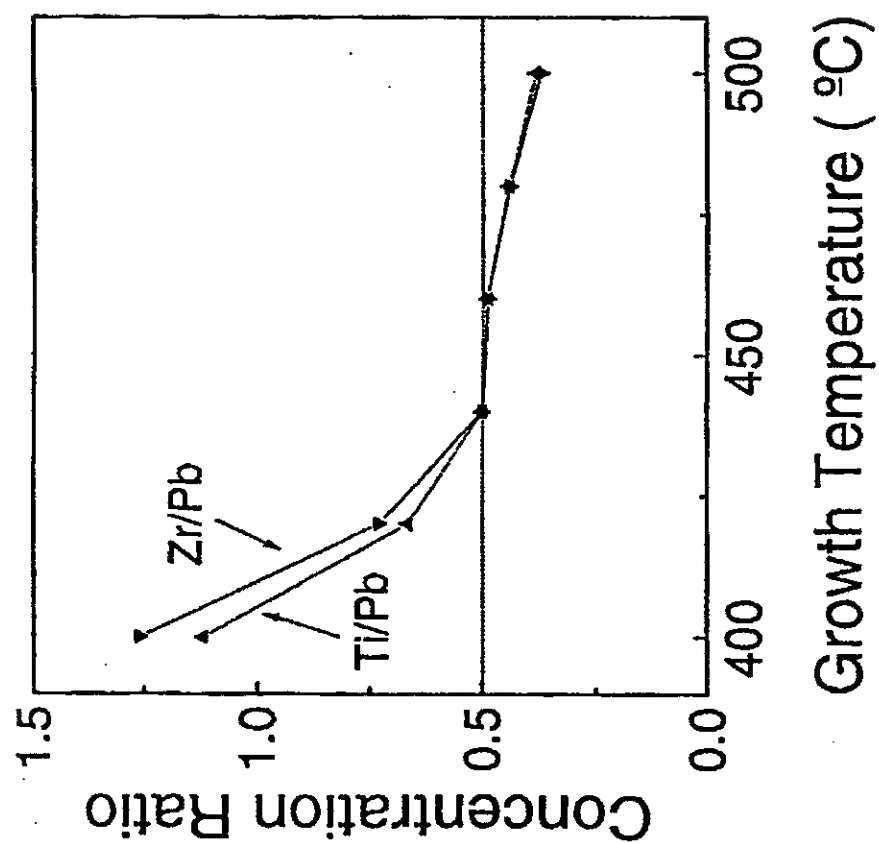
【図7】



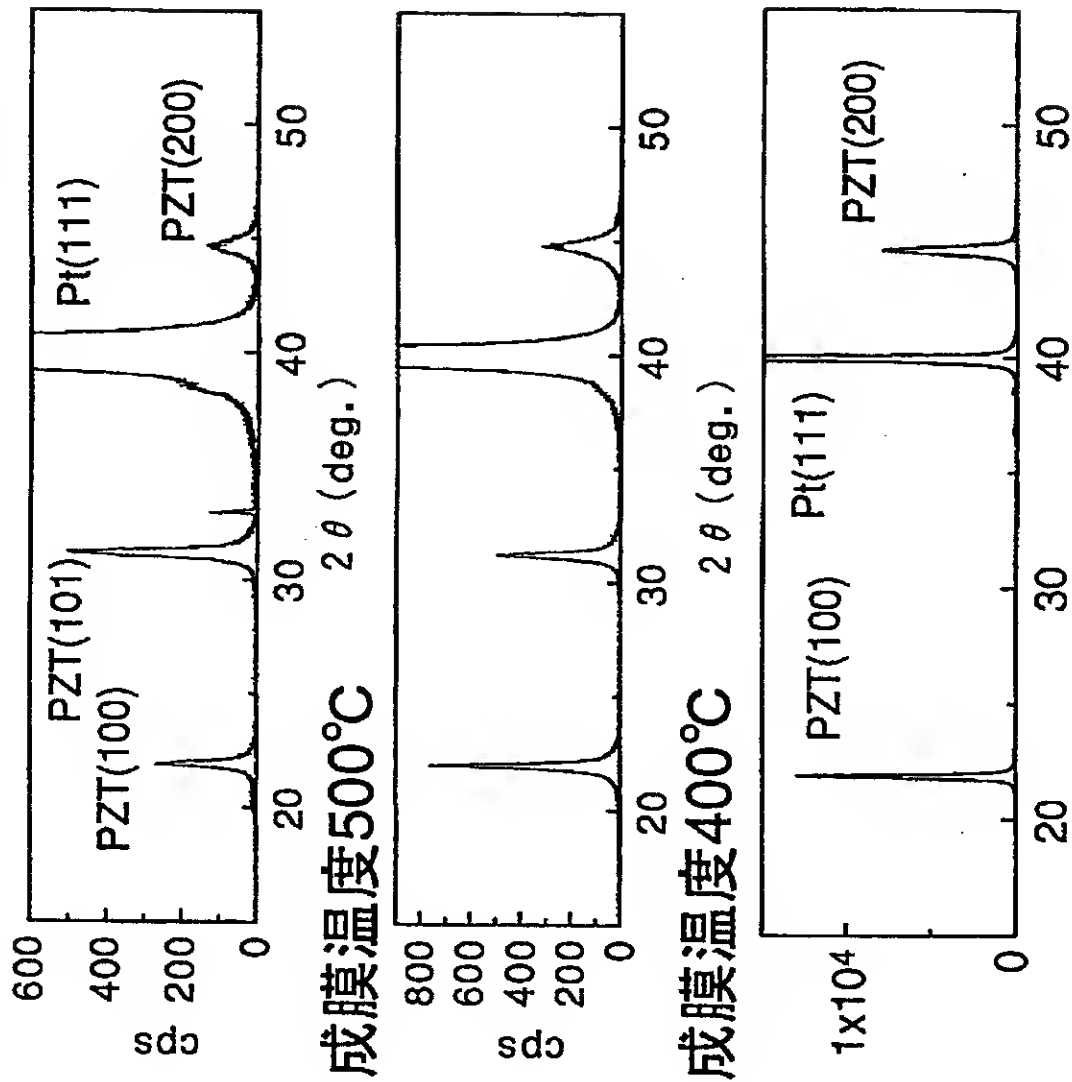
【図 8】



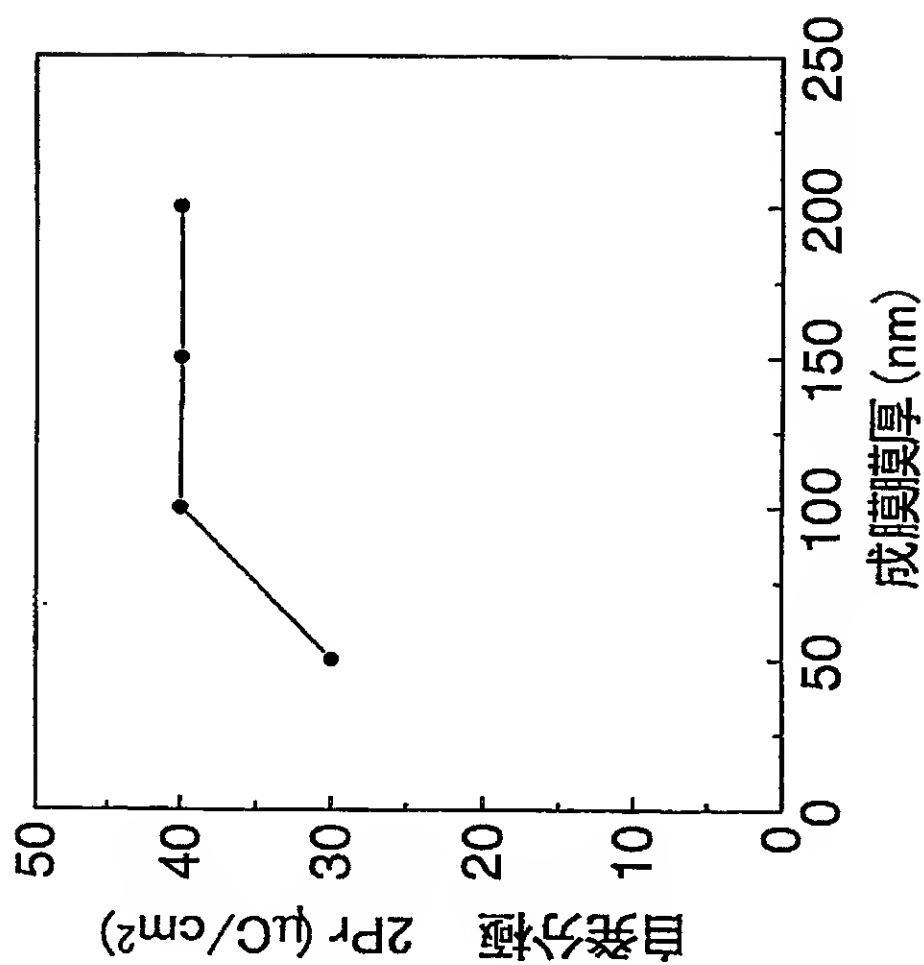
【図 9】



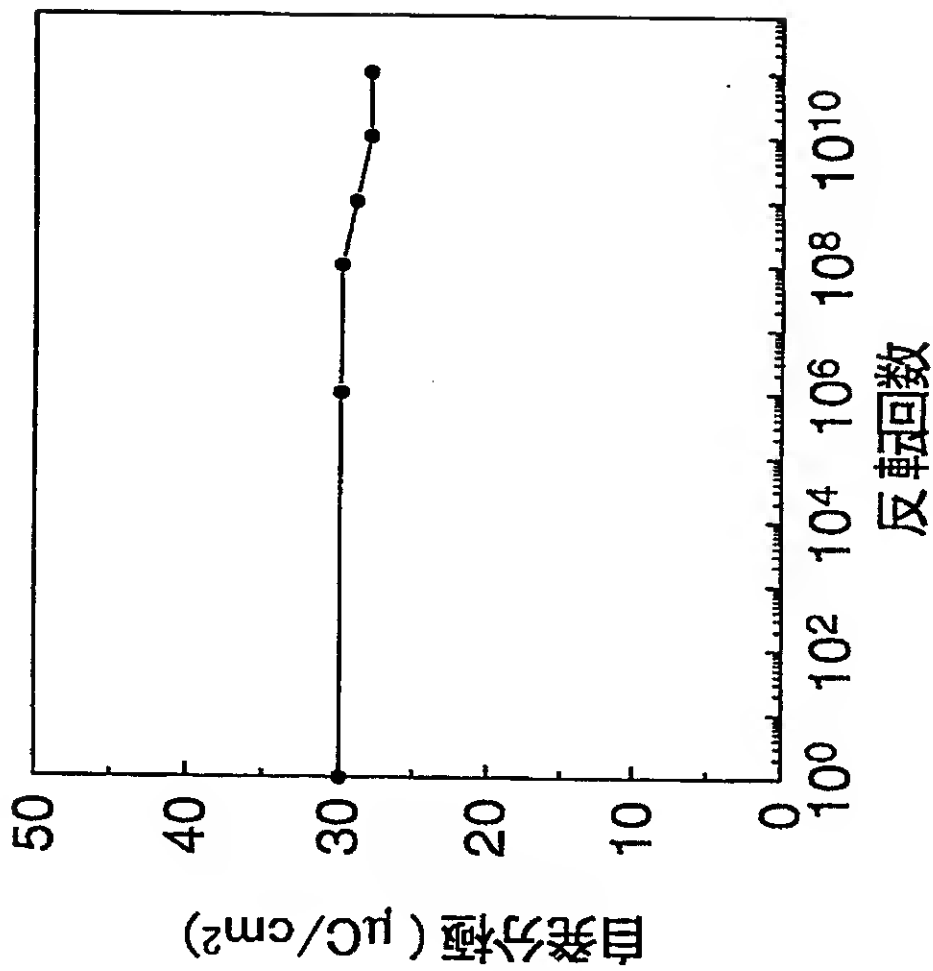
【図10】



【図 11】

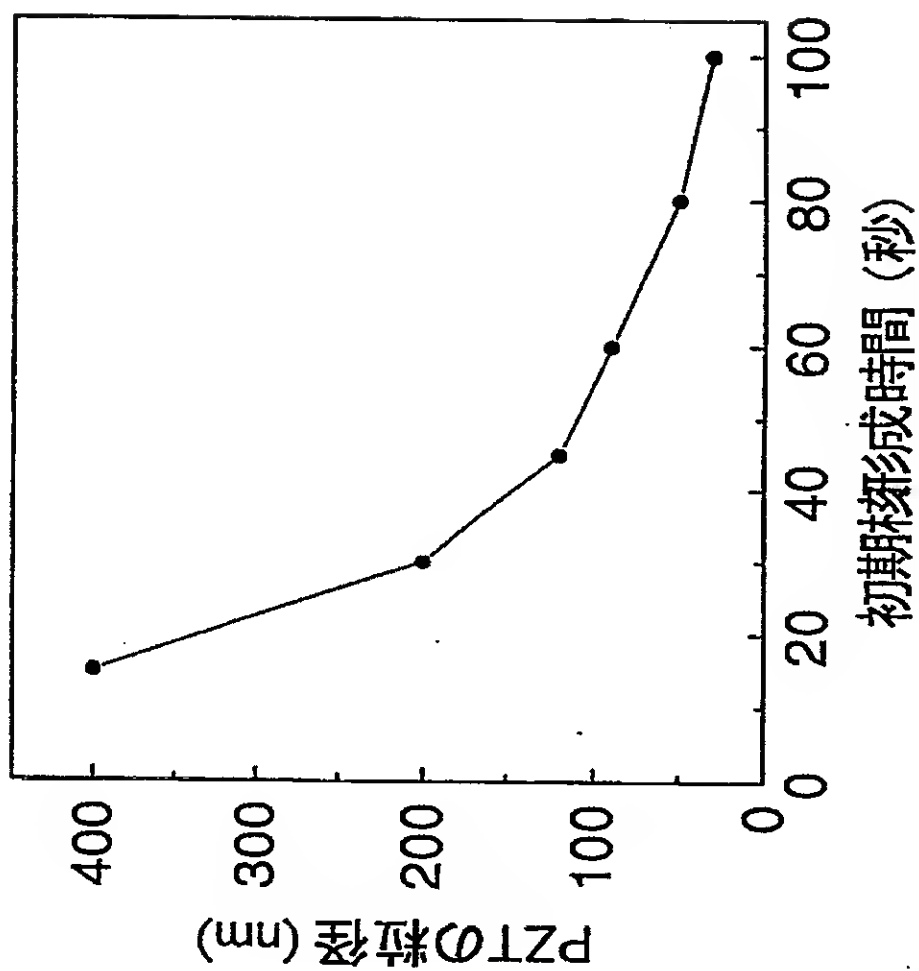


【図 12】

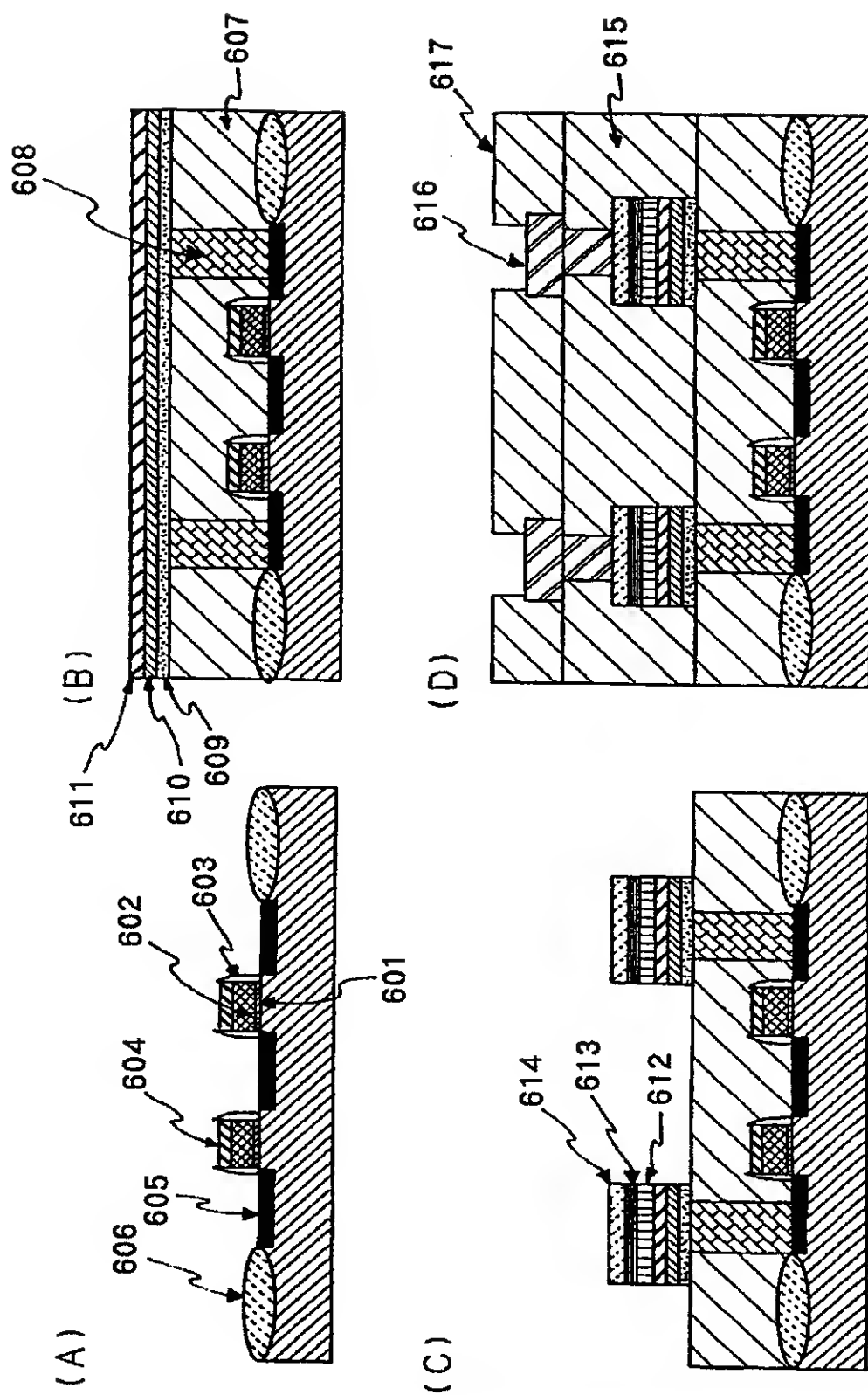




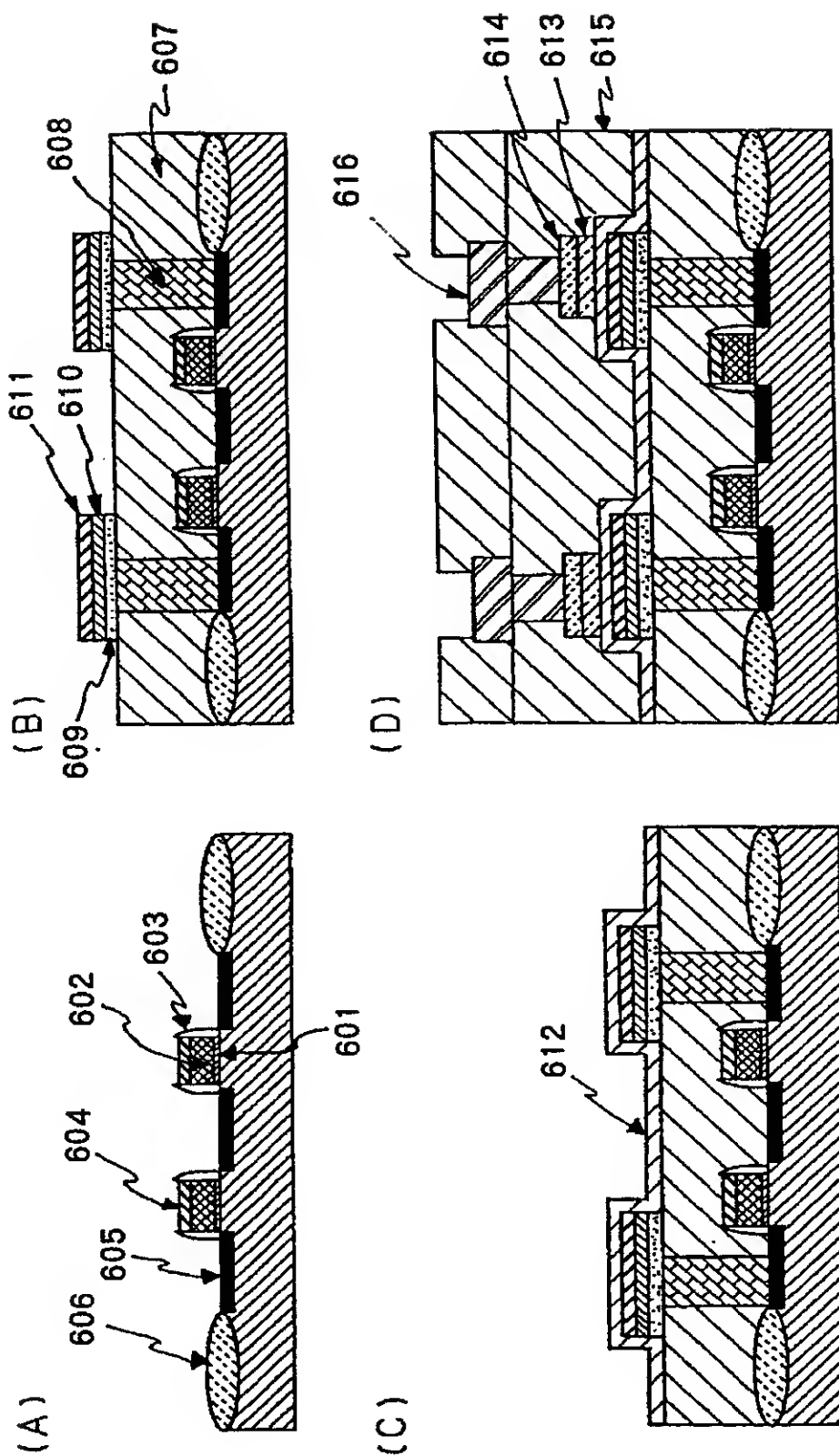
【図 13】



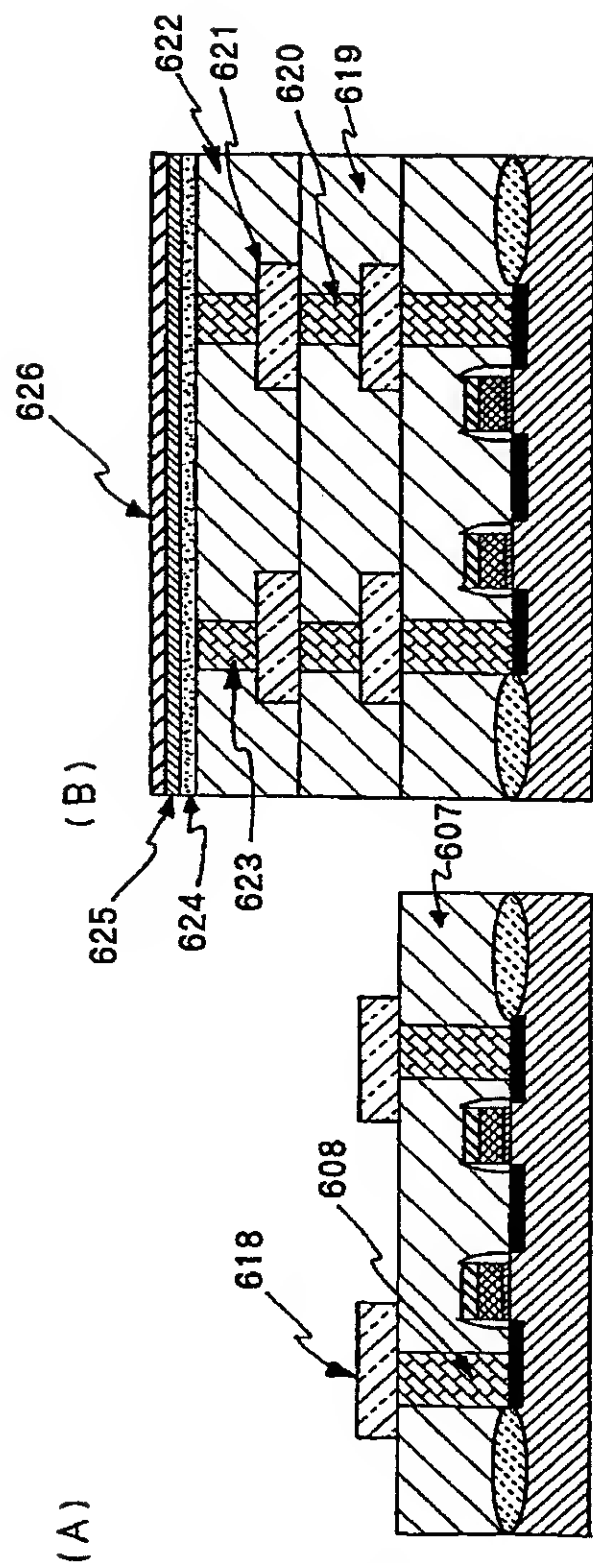
【図 14】



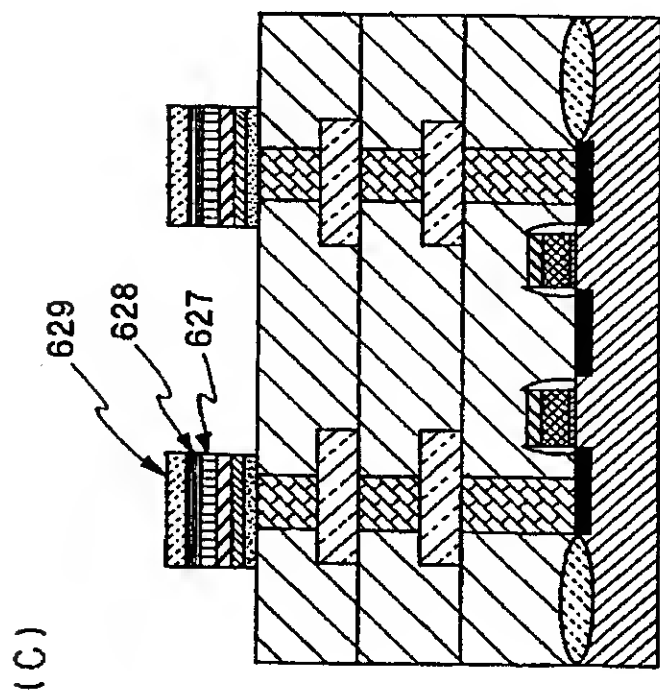
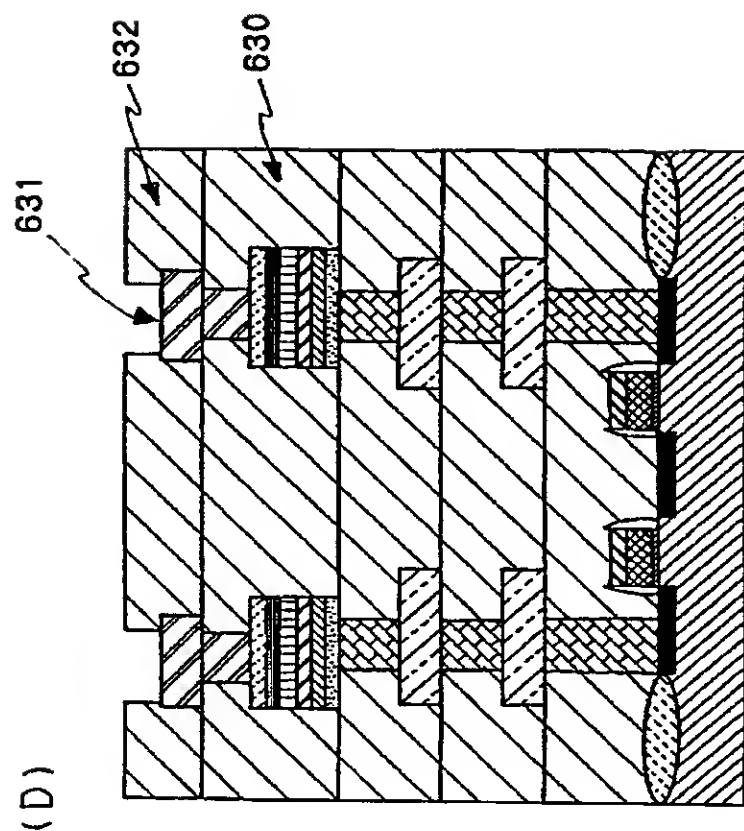
【図15】



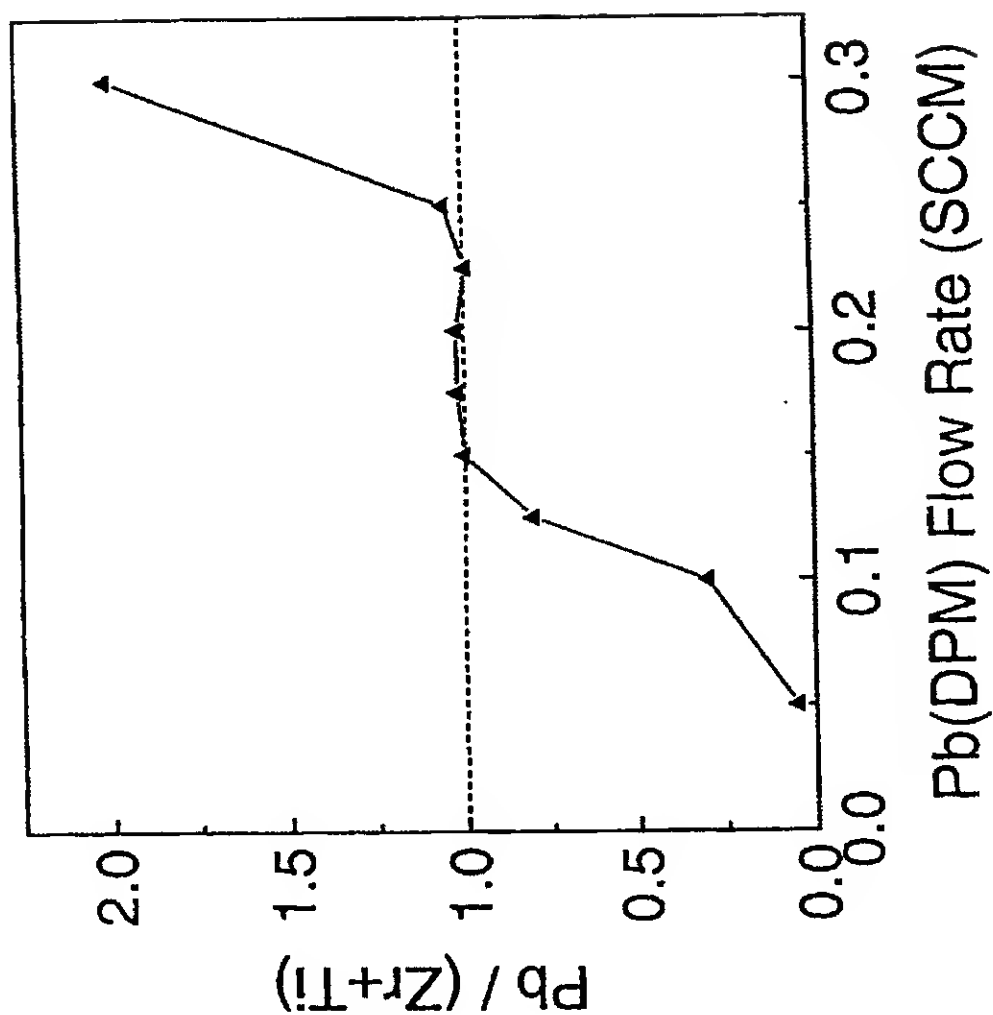
【図 16】



【図 17】



【図 18】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 本発明は、配向性、結晶性ともに優れた金属酸化物をプラグ上に低温で形成することを可能にする金属酸化物誘電体膜の気相成長方法を提供することを目的とし、さらに、この気相成長方法を用いて微細化され、高集積化され、多層メタル化された長寿命の電子デバイスを提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明による気相成長方法は、従来のような導電性材料上に同一の条件で成膜を行う成長方法に対して、電極上にペロブスカイト型結晶構造の初期核形成もしくは初期層形成を行う第一の成膜条件と、その後に、形成された初期核上にペロブスカイト型結晶構造の膜成長を行う第二の成膜条件とで成膜条件を変え、それぞれ最適な条件を選んで成膜する。

【選択図】 図4

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000004237

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号

【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100070219

【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル  
8階 若林国際特許事務所

【氏名又は名称】 若林 忠

【選任した代理人】

【識別番号】 100100893

【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル  
8階

【氏名又は名称】 渡辺 勝

【選任した代理人】

【識別番号】 100088328

【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル  
8階

【氏名又は名称】 金田 暢之

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル  
8階

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル  
8階 若林国際特許事務所

【氏名又は名称】 伊藤 克博



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号                      [000004237]

1. 変更年月日            1990年 8月29日  
    [変更理由]            新規登録  
        住 所            東京都港区芝五丁目7番1号  
        氏 名            日本電気株式会社

